MIKROCHEMIE

VEREINIGT MIT

MIKROCHIMICA ACTA

BEIRAT:

H. K. BARRENSCHEEN-WIEN · W. BÖTTGER-HANNOVER
H. V. A. BRISCOE-LONDON · F. EMICH † -GRAZ · B. FLASCHENTRÄGER-ZÜRICH · A. FRANKE-WIEN · M. FURTER-ZÜRICH · E. GLEDITSCH-OSLO · J. HEYROVSKÝ-PRAG · O. HÖNIGSCHMID-MÜNCHEN · H. LIEB-GRAZ · J. LINDNER-INNSBRUCK · C. J. VAN NIEUWENBURG-DELFT E. SPÄTH-WIEN · L. v. SZEBELLÉDY-BUDAPEST · P. A. THIESSEN-BERLIN · P. WENGER-GENF · L. ZECHMEISTER-PÉCS

SCHRIFTLEITUNG:

A. A. BENEDETTI-PICHLER
NEW YORK

W. F. EHRET
NEW YORK

J. W. MATTHEWS
LONDON

F. HECHT
WIEN

BAND XXX, ERSTES UND ZWEITES HEFT
MIT 18 TEXTABBILDUNGEN
(ABGESCHLOSSEN AM 5. DEZEMBER 1941)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1942

Mikrochemie

Die Zeitschrift

„Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta"

erscheint zwanglos in Heften, die in kurzer Folge zur Ausgabe gelangen. Je 3—4 Hefte bilden einen Band. Der Preis des Bandes beträgt RM 40.—.

In der Regel können Originalarbeiten nur Aufnahme finden, wenn sie nicht mehr als einen Druckbogen umfassen. Sie werden mit dem Datum des Eingangs versehen und der Reihe nach veröffentlicht, sofern die Verfasser die Korrekturen rechtzeitig erledigen. Abhandlungen polemischen Inhaltes werden nur dann zugelassen, wenn sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten. Die Entscheidung über die Aufnahme steht allein der Schriftleitung zu.

Manuskripte sind zu senden an die

Schriftleitung der „Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta"
Wien I, Schottengasse 4;

Beiträge werden in deutscher, englischer, französischer oder italienischer Sprache angenommen. Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

Die Verfasser erhalten eine *Fahnenkorrektur*; Revisionen können grundsätzlich nicht geliefert werden. Bei Beiträgen von in weit entfernten oder überseeischen Ländern wohnenden Mitarbeitern werden die Korrekturen dieser Beiträge im Interesse eines beschleunigten Erscheinens von der Schriftleitung gelesen. Wird jedoch die Übersendung von Fahnenabzügen zur Korrektur gewünscht, so muß die sich daraus ergebende spätere Veröffentlichung von dem Verfasser in Kauf genommen werden.

Die Verfasser erhalten für ihre Arbeit einen Unkostenersatz von RM 20.— für den Druckbogen, im Höchstfalle RM 30.— für eine Arbeit.

Die Mitarbeiter erhalten von Abhandlungen 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 125 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden. Mit der Lieferung von Dissertationsexemplaren befaßt sich die Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht; sie stellt jedoch den Doktoranden den Satz zwecks Anfertigung der Dissertationsexemplare durch die Druckerei zur Verfügung.

Im Interesse der unbedingt gebotenen Sparsamkeit wollen die Herren Verfasser auf knappste Fassung ihrer Arbeiten und Beschränkung des Abbildungsmaterials auf das unbedingt erforderliche Maß bedacht sein.

Springer-Verlag OHG. in Wien I

XXX. Band — Inhaltsverzeichnis — 1. und 2. Heft

Seite

Schuhknecht, W. Wilhelm Böttger zum 70. Geburtstag 3

Krainick, H. G. und F. Müller. Photometrische Mikrobestimmung der Fettsäuren 7

Hybbinette, Anna-Greta and A. A. Benedetti-Pichler. Automatic Microburet with Horizontal Scale 15

Hybbinette, Anna-Greta and A. A. Benedetti-Pichler. Note on the Microdetermination of Water by the Method of *Brush* and *Penfield* 23

Sabalitschka, Th. und Gabriele Maas. Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes in autoxydierten Fetten und Ölen 26

Fischer, H. Studien über den Reaktionsbereich organischer Reagenzien in der Metallanalyse 38

Schneider, Frank. Qualitative Mikroanalyse organischer Substanzen ... 57

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

MIKROCHEMIE

VEREINIGT MIT

MIKROCHIMICA ACTA

BEIRAT:

H. K. BARRENSCHEEN-WIEN · W. BÖTTGER-HANNOVER
H. V. A. BRISCOE-LONDON · F. EMICH† -GRAZ · B. FLASCHENTRÄGER-ZÜRICH · A. FRANKE-WIEN · M. FURTER-ZÜRICH · E. GLEDITSCH-OSLO · J. HEYROVSKÝ-PRAG · O. HÖNIGSCHMID-MÜNCHEN · H. LIEB-GRAZ · J. LINDNER-INNSBRUCK · C. J. VAN NIEUWENBURG-DELFT · E. SPÄTH-WIEN · L. v. SZEBELLÉDY-BUDAPEST · P. A. THIESSEN-BERLIN · P. WENGER-GENF · L. ZECHMEISTER-PÉCS

SCHRIFTLEITUNG:

A. A. BENEDETTI-PICHLER
NEW YORK

W. F. EHRET
NEW YORK

J. W. MATTHEWS
LONDON

F. HECHT
GRAZ

XXX. BAND

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1942

Inhaltsverzeichnis.

Erstes und zweites Heft.

(Abgeschlossen am 5. Dezember 1941.)

Seite

Schuhknecht, W. Wilhelm Böttger zum 70. Geburtstag 3

Krainick, H. G. und **F. Müller.** Photometrische Mikrobestimmung der Fettsäuren 7

Hybbinette, Anna-Greta and **A. A. Benedetti-Pichler.** Automatic Microburet with Horizontal Scale 15

Hybbinette, Anna-Greta and **A. A. Benedetti-Pichler.** Note on the Microdetermination of Water by the Method of *Brush* and *Penfield* 23

Sabalitschka, Th. und **Gabriele Maas.** Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes in autoxydierten Fetten und Ölen 26

Fischer, H. Studien über den Reaktionsbereich organischer Reagenzien in der Metallanalyse 38

Schneider, Frank. Qualitative Mikroanalyse organischer Substanzen ... 57

Semerano, G. und **V. Capitanio.** Die polarographische Bestimmung von Kupfer-, Cadmium-, Nickel-, Zink-, Eisen- und Bleispuren in reinstem Aluminium 71

Picotti, M. und **G. Baldassi.** Mikroanalyse des Kupfers und seine Bestimmung in einigen Gewässern und Wassertieren der Venezia Giulia 77

Mika, J. Eine mit leicht auswechselbaren Vorratsgefäßen versehene volumetrische Mikrobürette 111

Dubský, J. V. und **Jos. Vrbová.** Systematischer Ausbau der Atomgruppen in der analytischen Chemie. XVII. Reaktionen und Salzbildung des 5-Isonitroso-2-thiohydantoins 123

Stock, A. Zur mikroanalytischen Bestimmung des Quecksilbers 128

Berg, R. Über einen neuen empfindlichen Nachweis und colorimetrische Bestimmung geringer Mengen von Aceton und Acetaldehyd 137

Böttger, W. und **H.-E. Forche.** Über die Deutung der Vorgänge bei der potentiometrischen Titration nach der Dead-Stop-Methode von *Foulk* und *Bawden* 138

Dworzak, Rudolf und **Else Kiselý.** Zur Bestimmung kleiner Mengen von Barium und Strontium in Silikatgesteinen 154

Lindner, J. und **H. Eickhoff.** Beiträge zur mikromaßanalytischen Bestimmung des Sauerstoffes in organischen Substanzen. I. Über Wasserstoff und mit diesem zusammenhängende Fehlerquellen 165

Wiesenberger, E. Versuche mit organischen Basenaustauschern in der mikrochemischen Analyse 176

Buchbesprechungen 181

Drittes Heft.

(Abgeschlossen am 1. Juni 1942.)

Seite

Hurka, W. Notiz zur fraktionierten Mikrosublimation 193
Martini, A. Neue Beiträge zur mikrochemischen Mineralanalyse. VIII. 195
Martini, A. Über einige neue, für die mikrochemische Mineralanalyse verwendbare Acridinkomplexe 201
Kühnel Hagen, S. und R. I. Knutzen. Die Bestimmung von kleinen Mengen Kupfer durch rhodanometrische Mikrotitration 205
Geilmann, W. und H. Barttlingck. Zur Bestimmung kleinster Mengen Jod in Salzen 217
Richter, A. F. Über eine tückische Fehlerquelle bei der Mikro-*Dumas*-Methode 226
Hurka, W. Die jodometrische Bestimmung kleiner Essigsäuremengen .. 228
Augusti, S. Sul Riconoscimento microchimico del Catione Pb^{++} nei Colori minerali a Base di Piombo 237
Wiesenberger, E. Die mikrochemische Bestimmung der Acetylgruppen in organischen Verbindungen 241
Hurka, W. Die Oxydation von Glucose, Galactose, Mannose und Fructose. Mikroanalytische Modellversuche mit Jodsäure 259
Buchbesprechungen 269

Viertes Heft.

(Abgeschlossen am 31. Dezember 1942.)

Augusti, S. Sul riconoscimento microchimico del cromo nei colori minerali 273
Meinhard, Th. Über eine Kühlvorrichtung am Mikromethoxylbestimmungsapparat nach *Pregl* 276
Hecht, F. u. Grünwald, A. Die Bestimmung von Blei, Thorium und Uran in Allaniten im Hinblick auf die geologische Zeitmessung 279
Hurka, W. Die acidimetrische Bestimmung des Natriums 297
Fischer, H., Passer, M. u. Leopoldi, G. Dithizonverfahren in der mikrochemischen Analyse. Sammelreferat 307
Buchbesprechungen 329

Die im vorliegenden Doppelheft veröffentlichten Arbeiten bilden die Fortsetzung und den Abschluß der dem Gedenken

Friedrich Emichs

gewidmeten Beiträge in Heft 3/4 des Bandes XXIX.

In die Zeit der Vorbereitung und Herstellung des dem Gedenken *F. Emichs* gewidmeten Bandes fiel der 70. Geburtstag (2. 10. 1941) eines zweiten deutschen Forschers, der sich um das Arbeitsgebiet der Mikrochemie und um unsere Zeitschrift größte Verdienste erworben hat: von

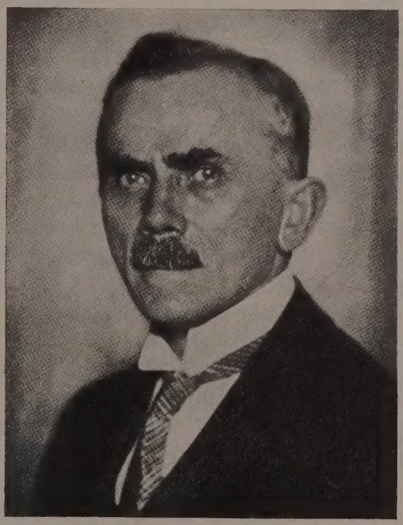
Wilhelm Böttger.

Schriftleitung und Verlag der „Mikrochemie" im Verein mit Schülern und Freunden *Böttgers* nehmen dies zum Anlaß, dem vorliegenden Heft Bild und Würdigung dieses Mannes voranzustellen, wenngleich es infolge der durch die Zeitumstände bedingten technischen Schwierigkeiten leider nicht ermöglicht werden konnte, die geplante Ehrung zum richtigen Zeitpunkt auszuführen.

Schriftleitung und Verlag
der „Mikrochemie"

Wilhelm Böttger zum 70. Geburtstag.

Zur Erschließung eines neuen Arbeitsgebietes bedarf es nicht nur der Pionierarbeit zahlreicher Wissenschaftler, die zur Lösung besonderer Aufgaben eine neue Arbeitsmethodik schaffen, sondern nicht minder des Forschers und Lehrers, der dank seiner umfassenden Kenntnis des ganzen



W. Böttger.

Fachgebietes rasch und klar ihre Bedeutung, aber auch ihre Grenzen erkennt und sich für ihre zweckmäßige Anwendung in Forschung und Lehre mit ganzer Kraft einsetzt. Eine solche Förderung und liebevolle Betreuung erfuhr auch das noch junge Gebiet der mikrochemischen Analyse durch *Wilhelm Böttger*, der in Vorlesungen und Praktika, besonders eindringlich aber im allgemeinen Laboratoriumsunterricht eine große Zahl von Schülern und Mitarbeitern mit ihren Methoden vertraut

machte und auch eine Reihe von Jahren bei der Herausgabe dieser Zeitschrift tatkräftig mitwirkte. Obwohl die Mehrzahl seiner Arbeiten und der seiner Schüler nicht speziell der Mikrochemie, sondern der Vertiefung des Verständnisses analytisch-chemischer Operationen durch systematische Anwendung physikalisch-chemischer Gesetze sowie physikalisch-chemischen Analysenmethoden gewidmet war, hat daher auch die Mikroanalyse *Böttger* viel zu verdanken.

Wilhelm Böttger wurde am 2. Oktober 1871 in Leisnig (Sachsen) geboren. Nach Besuch der höheren Schule studierte er zunächst Pharmazie, wandte sich aber später der Chemie zu und promovierte im Jahre 1897 in Leipzig mit der auf Anregung von *Th. Paul* durchgeführten Arbeit: „Über die Anwendung des Elektrometers als Indikator beim Titrieren von Säuren und Basen." Diese Untersuchung sowie eine analoge Arbeit von *Behrend* wurden grundlegend für die Entwicklung der potentiometrischen Maßanalyse. Nach mehrjähriger Assistententätigkeit in Göttingen kehrte *Böttger* in das damals unter *Wilhelm Ostwalds* Leitung stehende Physikalisch-chemische Institut der Universität Leipzig zurück, wo er sich im Jahre 1903 habilitierte. In seiner Habilitationsarbeit, deren Titel „Löslichkeitsstudien an schwer löslichen Stoffen" lautete, verwendete *Böttger* die Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit zur Ermittlung der Löslichkeit schwerlöslicher Stoffe und schuf mit diesen Arbeiten Unterlagen für die Anwendung der physikalisch-chemischen Gesetze auf analytische Probleme. Vom Oktober 1904 bis Oktober 1905 weilte *Böttger* als Research Associate im Massachusetts Institute of Technology in Boston. Anschließend nahm er seine Lehrtätigkeit in Leipzig wieder auf und wirkte bis zu seiner Emeritierung im Jahre 1937 als Professor für analytische Chemie und Vorstand der chemischen Abteilung des Physikalisch-chemischen Instituts an der Universität. Seine Ernennung zum o. Honorarprofessor erfolgte im Jahre 1921. Trotz mehrerer ehrenvoller Berufungen ist *Böttger* dem Leipziger Institut und seiner engeren Heimat treu geblieben. Erst nach seiner Emeritierung verließ er Leipzig und übersiedelte nach Hannover, um seine Zusammenarbeit mit der Firma I. D. Riedel-E. de Haën, der wir die bekannten Fixanalsubstanzen sowie Fortschritte auf dem Gebiet der Feinchemikalien verdanken, zu vertiefen.

Das Bestreben, analytische Verfahren auf physikalisch-chemische Grundlagen zu stellen und durch Auswertung der hierbei gewonnenen Erkenntnisse neue Methoden, insbesondere Präzisionsmethoden, zu entwickeln, ist das Leitmotiv der zahlreichen Arbeiten *Böttgers* gewesen und bis zum heutigen Tage geblieben. So erschien bereits 1902 die erste Auflage seines aus den Erfahrungen des Laboratoriumsunterrichts entstandenen analytischen Lehrbuches: „Grundriß der qualitativen Analyse vom Standpunkt der Lehre der Ionen", in dem erstmalig der Weg zur

eherrschung qualitativer analytischer Reaktionen durch Kenntnis ihrer eoretischen Grundlagen mit Erfolg beschritten wurde. Die Über-tzung dieses Werkes in verschiedene Sprachen sowie die zahlreichen euauflagen, deren letzte mit Recht den umfassenden Titel: „Qualitative nalyse und ihre wissenschaftliche Begründung" führt, zeigen, daß es *öttger* gelungen ist, die physikalisch-chemische Behandlungsweise nalytischer Aufgaben zum Allgemeingut aller Fachleute werden zu ssen. Allein hierdurch ist der Name *Wilhelm Böttger* mit der Ent-icklung der analytischen Chemie untrennbar verbunden.

Neben der besonderen Pflege der qualitativen Analyse, von der uch zahlreiche spätere Arbeiten aus seinem Laboratorium zeugen, hat *öttger* mit seinen Schülern und Mitarbeitern aber auch zahlreiche grund-gende Untersuchungen auf den verschiedensten Gebieten der quanti-tativen Analyse durchgeführt. Aus der Vielzahl der Arbeiten seien hier ur folgende Untersuchungen genannt: Beiträge zur Kenntnis der Lös-chkeitsbeeinflussung, Studien über den Zusammenhang zwischen eaktionsgeschwindigkeit und Dissoziation, anorganisch-physikochemi-che Arbeiten wie Beiträge zur Kenntnis der Fällungsgleichgewichte, tudien über Hydrolyse, über die Löslichkeit und Amphoterie von letallhydroxyden und induzierte Fällungen. Eine ganze Reihe von ntersuchungen galt der Maßanalyse und der Elektroanalyse. Mit den rsteren, die besonders die Urtitersubstanzen, den Indikatorfehler und ine Eliminierung behandeln, schuf *Böttger* die Grundlagen für die Ent-icklung maßanalytischer Präzisionsmethoden. Die elektroanalytische ethodik hat er durch sein Verfahren, Metalle durch Begrenzung der adspannung zu trennen, durch konsequente Weiterentwicklung der uecksilberkathode sowie durch viele einzelne Studien und Arbeits-orschriften, von denen nur die elektroanalytische Bestimmung und rennung der Halogene sowie die Elektroreduktion von Nitrat genannt ien, ganz außerordentlich bereichert. Hierzu kommen noch Arbeiten ber potentiometrische und konduktometrische Titration (Studien über ntimon-, Glas- und Amalgamelektroden sowie Bimetallelektroden-aare), über Spektralanalyse, über Metallverdampfung im Hochvakuum s Methodik der Legierungsanalyse und polarographische Studien.

Kennzeichnend für die Vielfältigkeit seiner Interessen und seine be-ondere Verbundenheit mit der physikalischen Methodik ist auch die nter Mitwirkung namhafter Fachgenossen erfolgte Herausgabe der Physikalischen Methoden der analytischen Chemie", eines dreibändigen andbuches, dessen Beiträge über „Elektroanalyse" und „Potentio-etrische Maßanalyse" *Böttger* selbst schrieb. Seit einigen Jahren wirkt rof. *Böttger* auch als Herausgeber der im Verlag Enke erscheinenden ammlung „Die chemische Analyse".

Der Forscher *Böttger* ist seinen Schülern nicht minder als Lehrer in

dankbarer Erinnerung, wissen sie doch, daß *Böttger* bei seiner weitgehenden persönlichen Betätigung im Laboratorium sich jederzeit um die Sorgen und Fortschritte jedes einzelnen, selbst des jüngsten Praktikanten kümmerte und so seine Vorlesungen und Spezialpraktika wirksam ergänzte. Manche eigene wissenschaftliche Arbeit wurde dabei im Interesse des Nachwuchses zurückgestellt. Es dürfte kaum einen Praktikanten des Leipziger Instituts geben, den Prof. *Böttger* nicht persönlich in Geheimnisse einiger Mikroreaktionen eingeweiht hätte. Charakteristisch war hierbei, daß er weniger Wert auf eine Durchführung der Analysen im Mikromaßstab als vielmehr auf die Anwendung von Mikroreaktionen zur Klärung von Zweifeln legte. So wenig er säumige und unzuverlässige Praktikanten duldete, so sehr war er bemüht, fähige Schüler durch frühzeitige Betrauung mit kleinen Versuchsarbeiten, die teils der Aufklärung neuer Beobachtungen, teils der Nacharbeit interessanter Veröffentlichungen galten, in jeder Weise zu fördern und ihnen nach Möglichkeit auch wirtschaftlich das Studium zu erleichtern. Sein Laboratoriumsunterricht war ungemein lebendig und dadurch erfolgreich. Die Studenten wurden bereits vom Beginn ihres Studiums zur quantitativen Betrachtung analytischer Fragen erzogen und zwangsläufig mit der physikalisch-chemischen Denkweise, die heute auch für die erfolgreiche Bearbeitung rein chemischer Probleme Voraussetzung ist, vertraut gemacht. Diese glückliche Vereinigung von theoretischem und praktischem Unterricht vermittelte aber auch ein gediegenes analytisches Können, das auch dem späteren Anorganiker und Physikochemiker überaus wertvoll war.

Freunde, Mitarbeiter und Schüler möchten daher dem Forscher und Lehrer *Wilhelm Böttger* zu seinem 70. Geburtstag ihre herzlichsten Glückwünsche aussprechen und gedenken mit besonderer Dankbarkeit seiner Pionierarbeit sowie der einst von ihm erhaltenen wissenschaftlichen Grundlagen.

Wolfgang Schuhknecht-Mannheim.

Aus der Medizinischen Universitätsklinik Greifswald.
Direktor: Prof. Dr. *G. Katsch.*

Photometrische Mikrobestimmung der Fettsäuren.

Von
H. G. Krainick und F. Müller.

(Eingelangt am 12. Februar 1941.)

Zur Verfolgung der feineren intermediären Vorgänge im Fett- und Lipoidstoffwechsel ist die Stoffwechselforschung auf analytische Methoden angewiesen, die sich mit geringen Mengen von Untersuchungsgut begnügen und trotz ausreichender Genauigkeit und Zuverlässigkeit einfach handhaben lassen. Leider entspricht der größere Teil der bekannten Methoden diesen Ansprüchen nicht. Besondere Schwierigkeiten bereitet die quantitative Bestimmung kleiner und kleinster Fettsäuremengen in biologischem Material wie Blut, Lymphe u. dgl. Es sind zwar zahlreiche Verfahren zur Fettsäurebestimmung ausgearbeitet worden, aber keines wird den Anforderungen der biochemischen Analytik völlig gerecht.

In der Makroanalyse der Fette — besonders in technischen Betrieben — gilt als Methode der Wahl die Acidimetrie der Fettsäuren. Daneben haben gravimetrische Verfahren, die auf der Fällung von Fettsäuren als silber- oder bleisaure Salze beruhen, keine allgemeinere Bedeutung, sondern dienen lediglich der analytischen Trennung einzelner Fettsäuregruppen. Dem acidimetrischen Bestimmungsprinzip muß vor allem deshalb der Vorzug gegeben werden, weil es das einzige chemische Konstitutionsmerkmal der Fettsäuren, nämlich die Carboxylgruppe, zu erfassen erlaubt. Die Möglichkeit, daß unter Umständen bei der Titration der Fettsäuren auch einmal andere saure Substanzen mitbestimmt werden, stellt eine Fehlerquelle dar, die sich durch keine Methode sicher ausschließen läßt. Das in der Makroanalytik bewährte acidimetrische Verfahren hat man auch auf mikrochemische Verhältnisse zu übertragen versucht. Diese Versuche[1, 2, 3] führten aber zu keiner klinisch brauch-

[1] *H. E. Himwich, H. Friedman* und *M. A. Spiers*, Biochem. J. **25**, 1839 (1931).
[2] *E. B. Man* und *E. F. Gildea*, J. biol. Chemistry **99**, 43 (1932).
[3] *M. E. Smith* und *M. C. Kik*. J. biol. Chemistry **103**, 391 (1933).

baren Methode, weil die Titration von Fettsäuremengen, die unter 2 mg liegen, mit zu großer Ungenauigkeit behaftet ist. Besonders störend macht sich bei der Mikrotitration das Fehlen eines scharfen Titrationsendpunkts bemerkbar, ein Mangel, der u. a. durch die Pufferungskraft der Seifen, durch den Einfluß der Luftkohlensäure sowie durch die Natur der Indikatoren bedingt ist.

An Stelle der Acidimetrie der Fettsäuren mußten daher andere analytische Wege eingeschlagen werden, von denen der oxydimetrische der gangbarste ist und zu einer Reihe einschlägiger Methoden geführt hat.[1, 2, 3, 4, 5, 6, 7] Daneben haben sich nephelometrische[8] und andere Verfahren wegen ihrer mangelhaften Zuverlässigkeit nicht durchzusetzen vermocht. Einige Spezialverfahren, wie z. B. die Buttersäurebestimmung nach *L. Klinc*,[9] sind nur auf bestimmte Fettsäuren anwendbar und verdienen deshalb keine allgemeinere Bedeutung. Die Oxydimetrie der Fettsäuren ist zwar durch die mühevolle Arbeit zahlreicher Autoren, besonders durch die Einführung des *Nicloux*schen Oxydationsgemisches (Schwefelsäure- Silberchromat), zu einer sehr empfindlichen Methode ausgestaltet worden, birgt aber trotzdem grundsätzliche Mängel, die sich durch keine Modifikation ganz beseitigen lassen dürften. Der Haupteinwand richtet sich gegen die unzureichende Spezifität des oxydimetrischen Verfahrens; durch die Oxydation werden nämlich nicht allein Fettsäuren, sondern darüber hinaus alle unverseifbaren organischen Substanzen, die in den Fettsäureextrakt übergehen, erfaßt. Selbst wenn man das Cholesterin vor der Oxydation z. B. durch Digitoninfällung, wie es *S. Katsura* und *T. Hatakeyama*[4] vorschlagen, abtrennt, bleiben noch genügend andere extrahierbare Bestandteile (besonders unter pathologischen Verhältnissen), die das oxydimetrische Ergebnis nicht unbedenklich verfälschen können. Anderseits muß aber auch mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß die Oxydation der schwer oxydablen Fettsäuren nicht quantitativ verläuft, besonders dann, wenn das Oxydationsgemisch einen zu geringen Grad der Schwefelsäurekonzentration aufweist.

Diese mit der Oxydimetrie verbundenen methodischen Schwierigkeiten veranlaßten uns, die Versuche zur acidimetrischen Mikro-

---

[1] *W. R. Bloor*, J. biol. Chemistry **77**, 53, 82, 273 (1928).
[2] *H. Staub*, Biochem. Z. **232**, 128 (1931).
[3] *R. Iwatsuru, M. Morimoto* und *M. Tamura*, Biochem. Z. **224**, 437 (1930).
[4] *S. Katsura* und *T. Hatakeyama*, Biochem. Z. **234**, 462 (1931).
[5] *P. Kimmelstiel* und *H. Becker*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **209**, 172 (1932).
[6] *F. Rappaport* und *M. Wachstein*, Z. ges. exp. Med. **99**, 85 (1936).
[7] *L. Pollak*, Mikrochem. **18**, 190 (1935).
[8] *J. Surányi* und *P. Véghelyi*, Biochem. Z. **283**, 415 (1936).
[9] *L. Klinc*, Biochem. Z. **278**, 1 (1934).

bestimmung der Fettsäuren wieder aufzunehmen. Durch Verbesserung der vorliegenden acidimetrischen Verfahren zu einer brauchbaren Methode zu gelangen, schien uns wenig aussichtsreich. Diese Aufgabe vermochten wir vielmehr erst nach Einführung eines neuartigen Prinzips der Säurebestimmung zu lösen, nach dem der Säuregehalt nicht wie üblich titrimetrisch, sondern colorimetrisch ermittelt wird. Das analytische Prinzip beruht darauf, daß anorganische und zahlreiche organische Säuren mit den farblosen Carbinolbasen der Fuchsonfarbstoffe intensive Farbsalze bilden (z. B. mit Rosanilin). Diese Farbsalzbildung erfolgt auch mit allen Fettsäuren einschließlich der höchsten dieser Reihe. So einfach jedoch das Prinzip ist, so schwer gestaltet sich seine methodische Durchführung. Besondere Schwierigkeiten bereitet die Gewinnung einer stabilen Lösung der farblosen Carbinolbase. Schon während der Darstellung der Base fallen trotz aller Vorsichtsmaßnahmen so beträchtliche Mengen des gefärbten Salzes an, daß die Basenlösung zur Bestimmung kleinster Säuremengen wegen ihrer starken Eigenfarbe völlig unbrauchbar wird. Aber selbst wenn die Ausgangssubstanz einen hohen Reinheitsgrad aufweist, und wenn das alkoholische Lösungsmittel praktisch säurefrei ist, bleibt die Basenlösung nicht konstant, sondern verfärbt sich unter der Einwirkung der Luftkohlensäure, vielleicht auch durch Säurebildung aus anderen Ursachen, mehr und mehr. Alle diese störenden Einflüsse vermochten wir jedoch dadurch auszuschalten, daß wir die Carbinolbase in einem Lösungsmittel lösten, in dem das gefärbte Farbsalz völlig unlöslich ist. Als solches Lösungsmittel eignet sich besonders gut Benzol; so lassen sich z. B. durch wiederholte Heißextraktion von handelsüblichem Rosanilin 0,2 bis 0,3% reine Carbinolbase in Benzol lösen. Die so angereicherte Basenlösung weist nur noch eine leicht gelbliche Tönung auf, die bei der Colorimetrie wenig stört und bei der Photometrie durch Verwendung geeigneter Spektralfilter vollkommen kompensiert werden kann. Die Stabilität der in Benzol gelösten Carbinolbase ist für analytische Zwecke voll ausreichend; noch nach zwei Wochen haben wir keine nennenswerte Abnahme des Carbinolbasengehaltes feststellen können.

Nach Gewinnung eines stabilen Reagens zur colorimetrischen Säurebestimmung ermittelten wir die günstigsten Bedingungen, unter denen sich die Reaktion der Fettsäuren mit der Carbinolbase vollzieht. Unser Bestreben, mit Benzol als einzigem Lösungsmittel auszukommen, führte leider zu keinem Erfolg, da die Farbsalzbildung in reinem Benzol infolge der erschwerten Wasserabspaltung erst bei verhältnismäßig hohen Fettsäurekonzentrationen und nur während der Siedehitze vor sich geht. Sehr viel leichter erfolgt dagegen die Salzbildung in allen Lösungsmitteln, die mit Wasser mischbar sind, besonders gut in dem hydrophilen Äthanol, aber auch in Aceton. Die Geschwindigkeit der Salzbildung nimmt mit zu-

nehmender C-Atomanzahl der Alkohole merklich ab. Die Reaktion läßt sich wesentlich durch Wärmezufuhr beschleunigen, erreicht aber auch bei Zimmertemperatur allmählich ihren Endpunkt. In Lösungsmitteln, die mit Wasser nicht mischbar sind, tritt keine oder — wie beim Benzol — nur geringe Salzbildung ein. Wenn man diesen Lösungsmitteln aber Alkohole oder Aceton hinzufügt, bieten sie entsprechend dem Beimischungsverhältnis wieder die Voraussetzung für die Farbsalzbildung. Außerordentlich störend macht sich der geringste Säuregehalt des zugesetzten wassermischbaren Lösungsmittels bemerkbar. Aus Äthanol und Methanol lassen sich Säurespuren selbst durch wiederholte Destillation über gebranntem Kalk nicht völlig entfernen. Am wenigsten säurehaltig erwies sich von den handelsüblichen Alkoholen das iso-Propanol, bei dem auch die störende Affinität zur Luftkohlensäure am geringsten ausgeprägt ist. Mit diesem Alkohol stellten wir verschiedene Benzolmischungen her und wählten das günstigste Verhältnis, das noch eine ausreichende Farbsalzbildung zuläßt, ohne daß die Luftkohlensäure merklich stört. Das optimale Mischungsverhältnis zwischen Benzol und iso-Propanol beträgt etwa 1:1. Die Farbsalzbildung in diesem Lösungsgemisch versuchten wir nunmehr durch entsprechende Wärmezufuhr so zu steuern, daß das *Lambert-Beer*sche Gesetz (direkte Proportionalität zwischen Konzentration und Farbintensität) in dem gewünschten Bestimmungsbereich erfüllt würde. Die Versuche ergaben für jede Temperatur eine bestimmte optimale Erhitzungsdauer: so beträgt z. B. die Erhitzungsdauer bei 75° C 30 Minuten und bei 50° C 60 Minuten. Zur Erzielung genau übereinstimmender Farbwerte muß die Wärmezufuhr sorgfältig konstant gehalten werden; jeder Unterschied im Niveau des Wasserbades oder in der Oberfläche des Reaktionsgefäßes bedingt schon deutliche Fehler. Aus diesem Grunde haben wir zum Erhitzen der Reaktionslösung Wasserbäder mit Thermostaten und konstantem Niveau sowie Reaktionsgefäße mit möglichst geringer Verdampfungsfläche bevorzugt.

Unter den geschilderten Bedingungen gehorcht die Farbreaktion innerhalb eines Bestimmungsbereiches von 0,05 bis 0,5 mg höheren Fettsäuren befriedigend dem *Lambert-Beer*schen Gesetz. Nach dem Erhitzen wird die Reaktion sofort durch Verdünnen mit Benzol und anschließende Kühlung auf Zimmertemperatur unterbrochen. Die so behandelten Lösungen bleiben mindestens 30 Minuten lang farbkonstant und lassen sich in dieser Zeit bequem colorimetrisch oder photometrisch auswerten. Das photometrische Verfahren erwies sich auch hier, wie in den meisten Fällen, dem colorimetrischen wegen seiner größeren Genauigkeit und der Möglichkeit, störende Farbtöne durch Spektralfilter zu kompensieren, unzweifelhaft überlegen. Unsere Versuche führten wir mit dem *Pulfrich*-Photometer der Firma Carl Zeiß durch. Die größte Absorptionskraft

für die rote Reaktionsfarbe des Rosanilinfettsäuresalzes entfaltete das Spektralfilter S 53. Mengen von 50 γ Fettsäure ergaben in einer Reaktionslösung von 20 mm Schichtdicke noch eine Extinktion von 0,15! Die geringe Eigenfarbe des Rosanilinreagens wird durch das Spektralfilter praktisch vollkommen ausgeglichen.

Die dargelegte Mikromethode zur Fettsäurebestimmung wurde mit den höheren Fettsäuren Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure als Testsubstanzen ausgearbeitet. Die Eichkurven dieser Fettsäuren, auf ihr Molekulargewicht bezogen, entsprechen sich in befriedigender Weise. Die Doppelbestimmungen stimmen bei sorgfältiger Einhaltung der Versuchsbedingungen gut überein. Die Leerprobe, die als Kompensationslösung bei der Photometrie verwendet wurde, unterlag nur geringen Farbschwankungen.

Durch die Wahl einer optimalen Versuchsanordnung wurden die bedenklichsten Fehlerquellen ausgeschaltet. Es bleibt noch übrig, darauf hinzuweisen, daß die Alkaliabgabe der Reaktionsgefäße erhebliche Fehler verursachen kann. Zur Vermeidung dieser Fehler bedienten wir uns Jenaer Gläser, die kurz vor Gebrauch ausgedämpft wurden.

Das Verfahren zur Fettsäurebestimmung, wie es sich in unseren Versuchen bewährt hat, gestaltet sich im einzelnen folgendermaßen.

Herstellung des Rosanilinreagens: Zur Herstellung des Rosanilinreagens werden 2 g feinst gepulvertes handelsübliches Rosanilin (zu beziehen durch die Firma E. Merck-Darmstadt oder Dr. G. Grübler-Leipzig) in einem 100-ccm-Meßkolben mit etwa 75 ccm reinem Benzol (D. A. B. 6) eine Stunde lang auf dem siedenden Wasserbad unter häufigem Schütteln erhitzt. Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur wird von dem ungelösten Farbstoff abzentrifugiert. Die klare Lösung bleibt 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, wird dann noch einmal scharf zentrifugiert und schließlich vom Bodensatz vorsichtig abgegossen. Zur annähernden Gehaltsbestimmung des Rosanilinreagens wird die leicht gelbliche Stammlösung unter Verwendung des Spektralfilters S 47 photometriert. Das gebrauchsfertige Reagens soll einen Extinktionskoeffizienten aufweisen, der zwischen 0,40 und 0,45 liegt. Konzentriertere Stammlösungen müssen unter photometrischer Kontrolle entsprechend mit Benzol verdünnt werden. Das Reagens ist in dunkler Flasche bei Zimmertemperatur mindestens 2 Wochen haltbar.

Ausführung der Bestimmung: Zur Ausführung der Bestimmung werden 0,05 bis 0,5 mg höhere Fettsäuren in einem ausgedämpften Jenaer Reagensglas, das bei 10 ccm eine Marke trägt, in 1 ccm reinem, säurefreiem iso-Propanol (zu beziehen durch die Firmen E. Merck-Darmstadt oder Kahlbaum-Berlin) gelöst. Zu dieser Lösung wird unter sorgfältigem Mischen 1 ccm Rosanilinreagens hinzugefügt. Danach werden die Versuchsproben zusammen mit einer Leerprobe sofort in ein vorbereitetes

Wasserbad von 75° C, dessen Niveau genau mit dem der Lösungen übereinstimmt, hineingestellt. Hierin verbleiben die Proben 30 Minuten lang, während dessen Temperatur und Niveau des Bades konstant gehalten werden. Nach der Erhitzung werden die Gläser auf Zimmertemperatur abgekühlt und bis zur Marke mit Benzol aufgefüllt. Anschließend werden die Versuchsproben unter Verwendung des Grünfilters S 53 photometriert, wobei eine ebenso behandelte Leerprobe als Kompensationslösung dient. Die Fettsäurekonzentrationen werden unmittelbar aus einer Eichkurve abgelesen oder mit Hilfe eines Zahlenfaktors errechnet. Die Eichung selbst wird mit reinster Palmitin- oder Stearinsäure durchgeführt. Das Bestimmungsbereich der Methode liegt zwischen 0,05 und 0,5 mg höheren Fettsäuren.

Die beschriebene Methode schien uns wegen ihrer großen Empfindlichkeit besonders zur quantitativen Erfassung kleinster Fettsäuremengen in biologischem Material geeignet. Unsere ersten Versuche, auf diese Weise den Fettsäurespiegel des Blutes zu bestimmen, verliefen sehr befriedigend; die weitere Ausarbeitung der Methode sowie ihre klinische Erprobung wurden jedoch durch den Kriegsausbruch verhindert. Wir müssen uns deshalb mit der Darlegung der Grundzüge des Verfahrens begnügen; seine endgültige Gestaltung bleibt künftiger Arbeit vorbehalten.

Nach unseren orientierenden Versuchen empfiehlt sich folgender Bestimmungsgang: Verseifung des Vollblutes oder Plasmas (0,1 ccm) mit einer gemessenen Menge starker Lauge (0,5 ccm 10 n-NaOH), Ansäuern mit starker Schwefelsäure (0,6 ccm 10 n-H_2SO_4) und Extraktion der Fettsäuren mit Benzol (10 ccm) in Anlehnung an das bewährte Verfahren von *S. Görtz*,[1] wobei die wäßrige Lösung vollständig an Bolus alba gebunden wird; Eindampfen eines aliquoten Teiles des Benzolextrakts (2,5 ccm) im siedenden Wasserbad bis zur Trockne und Aufnahme des Rückstandes in 1 ccm iso-Propanol. Die anschließende photometrische Bestimmung der in der propylalkoholischen Lösung enthaltenen Fettsäuren wird in der oben angegebenen Weise durchgeführt. Die nach dieser Methode ermittelten Blutfettsäurewerte lagen für den gesunden, nüchternen Menschen zwischen 300 und 350 mg%.

Das Prinzip unserer photometrischen Fettsäurebestimmung läßt sich durch geeignete Modifikationen vermutlich auch zur Mikrobestimmung anderer organischer sowie anorganischer Säuren nutzbar machen.

Zusammenfassung.

Es wird eine photometrische Mikrobestimmung der Fettsäuren beschrieben, deren analytisches Prinzip auf der Bildung intensiv gefärbter

[1] *S. Görtz*, Biochem. Z. 273, 396 (1934).

fettsaurer Salze der farblosen Carbinolbasen der Fuchsonfarbstoffe beruht.

Als wichtigste Voraussetzung für die Zuverlässigkeit der Methode wurde eine stabile Lösung der reinen, säureempfindlichen Carbinolbase in Gestalt einer Lösung von Rosanilin in Benzol geschaffen.

Unter Verwendung dieses stabilen Fettsäurereagens wurden die optimalen Bedingungen der Farbsalzbildung ermittelt.

Die Auswertung der roten Reaktionsfarbe des fettsauren Rosanilins erfolgte mit dem *Pulfrich*-Photometer der Firma Carl Zeiß nach den üblichen Grundsätzen der Photometrie.

Das Bestimmungsbereich der Methode liegt zwischen 0,05 und 0,5 mg höheren Fettsäuren, läßt sich aber grundsätzlich nach beiden Seiten erweitern.

Die Methode zeichnet sich durch Einfachheit und hohe Empfindlichkeit aus. Es besteht die berechtigte Annahme, daß sich das Verfahren durch geeignete Modifikationen auch zur Bestimmung anderer Säuren organischer und anorganischer Natur nutzbar machen läßt.

Die Methode eignet sich besonders gut zur quantitativen Erfassung kleinster Fettsäuremengen in biologischem Untersuchungsgut; ihre Anwendung zur Bestimmung der Blutfettsäuren konnte nur in den Grundzügen dargelegt werden.

Summary.

The authors describe a photometric micro determination of the fatty acids. The analytical principle is based on the formation of intensively coloured salts of the colourless carbinol bases of the fuchsone dye stuffs with the fatty acids.

As most important supposition for the reliability of the method, a stable solution of the pure carbinol base sensitive to acids has been made. As such one a solution of rosaniline in benzol proved suitable.

By using this stable reagent upon fatty acids, the best conditions of the formation of the coloured salts were found out.

The red reaction colour was measured with the *Pulfrich* photometer of the house Carl Zeiss. The results were calculated according to the usual principles of the photometry.

The reach of the method is limited between 0,05 and 0,5 mgs. of the higher fatty acids, but it can be extended into both directions.

The method is distinguished by simplicity and high sensibility. Very probably, by suitable alterations the procedure also can be made useful for the determination of other organic and anorganic acids.

The method is especially qualified for the determination of most little amounts of fatty acids in biological material. Only the characteristics of its use for determining the fatty acids in blood could be discussed in this paper.

Résumé *(W).*

On décrit une méthode pour la détermination photomicrométrique des acides gras. Son principe analytique repose sur la formation de sels d'acides

gras fortement colorés, obtenus à partir des bases carbinolique incolores des colorants de la fuchsone.

La condition principale à l'obtention d'une méthode exacte est la suivante: on fait une solution stable d'une base carbinolique pure et sensible aux acides sous forme d'une solution de rosaniline dans le benzol.

Grâce à l'emploi d'un tel réactif d'acide, on réalise les meilleures conditions pour la formation du sel.

La mise en évidence de la couleur rouge de la réaction du sel d'acide gras de la rosaniline a été faite par le photomètre de *Pulfrich* de la Maison Carl Zeiss selon les règles habituelles de la photométrie.

L'intervalle de détermination de la méthode est placé pour les acides gras supérieurs entre 0,05 et 0,5 mgr. Mais en principe on peut l'agrandir des deux côtés. La méthode se distingue par sa simplicité et sa grande sensibilité. On peut probablement supposer que ces procédés, grâce à des modifications appropriées peuvent être utilisés pour la détermination d'autres acides organiques ou inorganiques. La méthode se prête particulièrement à la détermination quantitative de très petites quantités d'acide gras dans le domaine de la recherche biologique.

La mode d'emploi pour la détermination des acides gras dans le sang ne peut être établi que dans les grandes lignes.

Contribution from the Chemistry Department of Queens College, Flushing, New York

Automatic Microburet with Horizontal Scale

By

Anna-Greta Hybbinette[1] and **A. A. Benedetti-Pichler**

With 3 figures

(Received February 26, 1941)

The buret to be described relies solely upon gravitational force and surface tension for its operation. It is known that a liquid rises in a capillary to a height h_1, Fig. 1*a*, which depends upon the diameter of the capillary at the level of the meniscus, the density, and the surface tension of the liquid. It is equally well known that a taller column of the same liquid is supported by the surface force, when the capillary is not in contact with a body of the liquid, Fig. 1*b*. The additional column of liquid of height h_2 is borne by the surface force originating at the meniscus in the tip of the capillary. If the capillary *b* is lowered into the surface of the liquid, the meniscus in the tip of the capillary is eliminated, and the liquid will flow out of the capillary until the meniscus has dropped from level II to level I. Of course, the flow may be interrupted at any time by raising the capillary *b* so that the meniscus in the tip is restored. If the capillary is calibrated as a buret, the meniscus in the tip will take the place of an automatically operating stopcock as long as the meniscus in the capillary is on the descent from level II to level I.

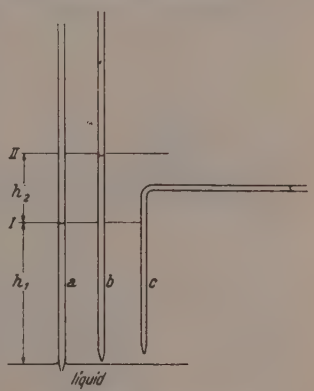


Fig. 1. Effect of Surface Forces.

If it is desired to have the rate of outflow reasonably fast, the tip of the capillary must not be too fine, and the distance between levels I

[1] Research Laboratory of the Boliden Mining Company, Stockholm, Sweden.

and II then becomes rather too short to accomodate the graduated part of a buret in perpendicular position. The distance h_2, however, is sufficient to hold the reservoir of a weight microburet[1] and to permit the use of a calibrated capillary of any desired length in a horizontal position. No liquid will leave the tip of capillary *c*, Fig. 1, as long as the tip is not touched to the bulk of the liquid below. Contact, however, will empty the horizontal arm completely, no matter how long it is.

It may be mentioned in this connection that burets with perpendicular scale such as those of *Schwarz*,[2] *Linderstrøm-Lang* and *Holter*,[3] and *Heatley*,[4] make use of the surface force originating in the tip of the buret. Means are provided to regulate the gas pressure above the standard solution so as to counterbalance the excess hydrostatic force. Thus, level I of Fig. 1 is continuously held at such distance below the meniscus of the standard solution that the outflow can be started and stopped by making and breaking the contact of the tip with the surface of the titrated solution.

Construction of Buret

A buret of 0,6 ml. capacity is made from a 40 cm. length of thermometer capillary of approximately 2 mm. uniform bore. The capillary, which may consist of soft glass or any kind of chemically resistant glass,

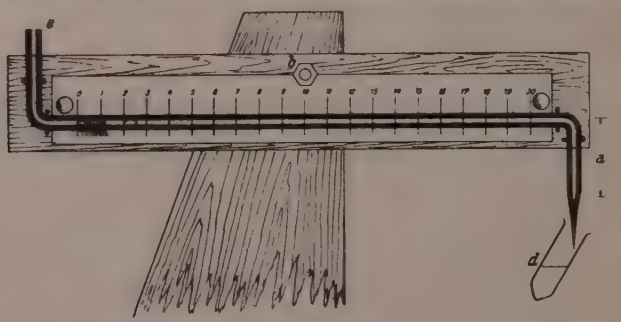


Fig. 2. Automatic Microburet with Horizontal Scale (1/2 of nat. size).

is bent as shown in Fig. 2. The length of the perpendicular part *a* and the tip are adjusted by repeated trials so that, with the graduated portion of the tube in a horizontal position, water will flow out only when the tip of the buret touches a wet surface. At the same time, the rate of flow

[1] *M. Struszyński*, Przemysl chem. **20**, 53 (1936).

[2] *K. Schwarz*, Mikrochem. **18**, 1 (1933); **18**, 309 (1935).

[3] *K. Linderstrøm-Lang* and *H. Holter*, C. R. Trav. Lab. Carlsberg **19**, No. 14 (1933).

[4] *N. G. Heatley*, Biochemic. J. **29**, 626 (1935); Mikrochem. **26**, 147 (1939).

nust be of such order that the meniscus in the horizontal part of the tube ravels approximately 15 mm. per minute. These conditions are ful-illed if *a* is given a length of 3 to 4 cm. and the bore at the opening of he tip is made approximately 0,1 mm. The tip is best drawn out in wo stages. It is first drawn out to a capillary of 2 mm. outer diameter. This capillary is then drawn out to a fine gradually tapering tip. Leaving he tip quite long to begin with, the buret is filled with water and tested. t is sufficient to place the middle portion of the tube on a millimeter ule, and to hold both with the hand while making the tests. Short pieces f the tip are cut off until operation of buret and rate of flow comply vith the above given specifications. If the buret is intended for exclusive se with a certain standard solution, it is advisable to perform the ad-ustment with that standard solution. This will facilitate attainment f the desired rate of flow in actual use with the graduated capillary n a horizontal position.

The buret is mounted, as shown in Fig. 2, on a wooden board which an be rotated around an axis *b*. Buret and board must be sufficiently alanced, and enough friction must be provided so that the buret will afely retain its position at any angle to the horizontal. The horizontal ortion of the capillary is backed with a millimeter scale of 20 cm. length, rinted on Bristol board, which is attached to the wood by means of humb tacks. Scales etched on the thermometer capillary usually render ccurate reading of the position of the meniscus quite difficult.

Use of Buret

Cleaning is best performed by rotating the buret through 180 degrees o that the opening *c* points downward and can be easily connected to a uction flask. While suction is applied at *c*, cleaning solution and wash quids may be added dropwise to the tip by means of a lass rod. The buret may finally be dried by sucking air hrough it, or it is rinsed with the standard solution to e used; in the latter instance it is important to apply nly slight suction. After returning the buret to the ormal position shown in Fig. 2, it is filled with standard olution, which is drawn in through the tip while ap-lying slight suction, approximately 0,1 atm., at *c*. The se of a U-tube, shown in Fig. 3, is preferable for odine solutions. The tip of the buret is inserted at *a*, nd pressure is supplied through *b* by means of rubber ellows.

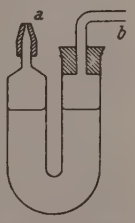


Fig. 3. U-Tube with Standard Solution ($^2/_5$ of actual size).

The standard solution is taken up just beyond the zero mark of the cale, and the meniscus is then brought into the scale by touching the ip of the buret to the standard solution. The rate of flow is now deter-

mined with the standard solution, and the angle of inclination is found which gives a displacement of the meniscus at the rate of 10 to 20 mm. per minute. If this requires an inclination of the graduated tube of more than 10 degrees to the horizontal, it becomes necessary to prepare a new tip.

The titrations were performed in 2 ml. centrifuge cones of the form shown in Fig. 2*d*. If the stirring is done by hand with the use of a rod, the cone is best held in an inclined position. The tip of the buret may be either touched to the surface of the titrated solution or to the wall of the cone. It is desirable, but not necessary, in holding the cone, to use a stand with vertical rack and pinion motion. The buret may then be continuously held at the angle which gives the proper rate of flow, and contact of the tip with the solution to be titrated is made and broken by raising and lowering the cone. Otherwise the cone is rigidly clamped in a position which gives the proper inclination of the buret when the tip makes contact, and the outflow is stopped by slightly raising the tip end of the buret.

Stirring during the titration may be performed by passing a suitable gas into the solution by means of a fine capillary of approximately 0,2 mm. bore. The use of a stirring rod of approximately 1 mm. diameter and 8 cm. length does not present any difficulties. Centrifuging before the final adjustment of the end point may be employed for the quantitative collection of the titrated solution in the point of the cone.

Precision

Mika[1] states that the delivered volumes differ by as much as 7 parts per thousand when water flows at varying rates out of a horizontal capillary. Additional irregularities must be expected if the inclination of the capillary to the horizontal is varied. Accordingly, position of the buret and rate of flow were always kept constant within close limits. The meniscus was always read with the buret in the same position (preferably horizontal) and immediately after establishment of the end point.

Two burets were used in the determination of the precision. One was filled with approximately 0,5 N sodium hydroxide, the other with approximately 0,5 N hydrochloric acid. Both standard solutions were colored by adding methyl red. The acid-base ratio was repeatedly determined in the customary manner, and a glass rod was used for mixing. After establishment of the first end point, one more centimeter of the acid was added and again titrated back with base to yellow, etc. The results are listed in Table I. It may be seen that the relative average

[1] *J. Mika*, Die exakten Methoden der Mikromaßanalyse, vol. 42 of *W. Böttger*, Die chemische Analyse. Stuttgart 1939, p. 49.

deviation of a single determination of the ratio is approximately ± 2 parts per thousand. Using macroburets and one hundred times greater volumes of the standard solutions, this determination can be performed with a precision of $a_s' = \pm 0{,}2$ parts per thousand.

Table I. Acid-Base Ratio

NaOH cm	HCl cm	$\frac{\text{cm HCl}}{\text{cm NaOH}}$
7,81	7,44	0,953
8,99	8,54	0,950
9,97	9,48	0,951
10,95	10,39	0,948
11,83	11,20	0,947
Arithm. Mean ...		0,950 ± 0,0008 (± 1 p. p. th.)

Determination of Silver and Copper in Coin Alloy

Because of its simplicity and more than sufficient precision the buret described above appeared admirably suited for the titration of ions isolated in the course of semi-quantitative separations on a centigram

Table II. Cyanide-Silver Nitrate Ratio

KCN cm	$AgNO_3$ cm	$\frac{\text{cm KCN}}{\text{cm } AgNO_3}$
8,70	8,14	1,069
5,10	4,76	1,072
Mean...		1,070

Table III. Titer of Cyanide Solution

Ag mg	KCN cm	$AgNO_3$ cm	KCN, net cm	mg Ag per cm KCN
3,42	12,41	1,03	11,31	0,302
4,88	17,21	0,94	16,20	0,301
3,62	12,74	0,56	12,14	0,298
			Mean...	0,300

scale. Thus, the determinations of silver and copper were tried using the procedure of *Swift*.[1] While the concentrations were retained exactly as employed in the scheme of *Swift*, the mass of the sample and the volumes of the reagents were reduced to one-hundredth of those used in the macroprocedure. The standard solutions, too, were used in the concentrations employed by *Swift*, and the microburets of 0,6 ml. capacity took the place of the 50 ml. burets of the macroscheme. As standard solutions, 0,1 M silver nitrate, 0,2 M potassium cyanide, and 0,1 M sodium thiosulfate were used. The KCN-$AgNO_3$ ratio was determined, and the titers of the cyanide and thiosulfate solutions were found with

[1] *E. H. Swift*, A System of Chemical Analysis (Qualitative and Semi-Quantitative) for the Common Elements. New York 1939.

the use of pure metallic silver and pure metallic copper, respectively. The same procedures were followed as in the analysis of the alloy. The results are listed in Tables II, III, and IV.

Table IV. Titer of Thiosulfate Solution

Cu mg	$Na_2S_2O_3$ cm	mg Cu per cm $Na_2S_2O_3$
6,70	32,54	0,206
1,62	7,84	0,207
	Mean...	0,206

Of the coin silver, which was supplied in the form of fine wire, approximately 5 mg. were weighed on an analytical balance, for which the average deviation of a single weighing, was $\pm$ 0,017 mg. The alloy was transferred to a 2 ml. centrifuge cone and dissolved in 0,2 ml. 3 M nitric acid. The hot solution was treated with 1 M ammonium chloride, which was added in portions of 5 λ until no more precipitate separated. Care was taken to avoid an excess of the reagent larger than 5 λ. The flocculation of the precipitate was hastened by heating on the steam bath and by vigorous stirring. The precipitate was finally collected in the point of the cone by means of an electric centrifuge, and the clear supernatant solution was syphoned off. The technique developed by *Emich* and *Gartner*[1] for gravimetric determinations in centrifuge cones was employed essentially. The precipitate was washed with five 50 λ portions of hot 1,2 M nitric acid, and centrifugate and washings were collected for the determination of copper. In two instances some silver chloride was carried along with the washings; the small amount of precipitate was collected by means of the centrifuge, washed, dissolved in ammonia, and the solution was added to the main portion of the precipitate.

For titration, the silver chloride was dissolved in 50 λ of 6 M ammonia. The solution was treated with 0,1 ml. of water, 10 λ of 1 M potassium iodide, and titrated with standard 0,2 M potassium cyanide[2] until the precipitate, which formed on adding the iodide, dissolved on vigorous stirring with the glass rod. The excess of cyanide was then titrated back with standard silver nitrate solution until a permanent pale yellow turbidity was obtained.

The solution containing the copper was treated with a drop of conc. sulfuric acid and then evaporated to fumes of sulfur trioxide. The residue was dissolved in 0,3 ml. of water. The solution was made just alkaline by adding ammonia, and then it was acidified with acetic acid. After addition of 20 to 30 mg. of solid potassium iodide, the liberated iodine was titrated with standard thiosulfate solution using starch indicator.

The results presented in Table V are in better agreement with the known composition of coin silver than would be expected when using a

[1] *E. Gartner*, Mh. Chem. **41**, 490 (1920).

[2] The solution contained 13 g. of KCN and 5 g. of KOH in a volume of 1 liter. The titer must be checked every other day.

"semi-quantitative" procedure. Of course, the separation of silver and copper is truly quantitative, and results of the same accuracy cannot generally be expected with the use of *Swifts* scheme.

Table V. Analysis of Coin Silver

Coin Alloy Taken mg	KCN, net cm	$Na_2S_2O_3$ cm	Silver %	Copper %
3,96	11,86	1,93	89,9	10,0
4,97	14,92	—	90,1	—
		Expected...	90,00	10,00

Summary

A simple buret with 0,6 ml. capacity of the graduated portion is prepared from a thermometer capillary of 2 mm. uniform bore. The graduated portion of the tube of 20 cm. length is in a horizontal position when the buret is in use. The buret drains by gravity when the tip touches either the wall of the beaker or the surface of the titrated solution. When the contact is broken, the outflow is stopped by the surface force originating at the meniscus of the standard solution in the tip of the buret.

Using a magnifying glass, the position of the meniscus in the calibrated part of the capillary can be read to a tenth of a millimeter, and the delivered volumes can be reproduced with comparable precision, i. e. $\pm$ 0,3 λ.

It is believed that the buret could be used to advantage for titrimetric estimations in the semi-quantitative performance of qualitative analyses of centigram and milligram samples. Its accuracy and the simplicity of operation suggest use of the buret for the determination of impurities in the weighing forms of gravimetric macroanalysis.

Zusammenfassung.

Eine einfache Bürette wird aus einer Thermometerkapillare von 2 mm Lumen hergestellt. Der kalibrierte Teil des Rohres faßt 0,6 ccm, ist 20 cm lang und befindet sich in ungefähr horizontaler Lage, wenn die Bürette im Gebrauch ist. Der Ausfluß wird durch die Schwerkraft bewirkt, wenn die Spitze der Bürette in die titrierte Flüssigkeit getaucht wird oder die benetzte Glaswand des Titrationsgefäßes berührt. Der Ausfluß hört auf, wenn die Spitze der Bürette aus der Flüssigkeit entfernt wird. Die von dem in der Ausflußspitze gebildeten Meniskus ausgehende Oberflächenkraft verhindert den weiteren Austritt der Maßflüssigkeit.

Der Stand der Maßflüssigkeit wird an einer hinter der Meßkapillare angebrachten Zentimeterteilung abgelesen. Mit Hilfe eines Vergrößerungsglases kann die Stellung des Meniskus mit einer Präzision von $\pm$ 0,1 mm geschätzt werden. Dies entspricht einer Reproduzierbarkeit der Volumbestimmungen von $\pm$ 0,3 λ.

Der Gebrauch der Bürette empfiehlt sich für die quantitative Schätzung der im Laute von qualitativen Mikroanalysen isolierten Stoffe. Die Genauigkeit und Einfachheit der Bürette läßt auch an eine Verwendung im Zusammenhange mit der Bestimmung von Verunreinigungen der in gravimetrischen Bestimmungen erhaltenen Niederschläge denken.

Résumé (*W*).

Une simple burette, d'une capacité de 0,6 ml, a sa partie graduée faite d'un thermomètre capillaire dont le diamétre interne a uniformément 2 mm. La partie graduée du tube, de 20 cm de long, est disposée horizontalement lorsque la burette est utilisée. Le contenu de la burette s'écoule par gravité lorsque l'extrêmité de celle-ci touche soit la paroi du becher, soit la surface de la solution à titrer. Lorsque le contact est rompu, l'écoulement s'arrête grâce à la force superficielle qui prend naissance au niveau du ménisque de la solution â l'extrêmité de la burette.

En utilisant une loupe, on peut déterminer la position du ménisque dans la partie calibrée du capillaire à un dixièmè de millimètre près; le volume de solution écoulée est ainsi déterminé avec une précision de $\pm$ 0,3 λ.

Les auteurs pensent que cette burette peut être utilisée avec avantage pour l'exécution de dosages titrimétriques dans l'exécution semiquantitative d'analyses qualitatives pour des échantillons de l'ordre du centigramme ou du milligramme. La précision et la simplicité de cette opération permet de prévoir l'emploi de cette burette pour le dosage des impuretés au cours de la macroanalyse gravimétrique.

Contribution from the Chemistry Department of Queens College, Flushing, New York

Note on the Microdetermination of Water by the Method of Brush and Penfield

By

Anna-Greta Hybbinette[1] and **A. A. Benedetti-Pichler**

With 1 figure

(Received February 26, 1941)

The method of *Brush*[2] and *Penfield*[3] for the determination of water in minerals has been successfully used with 20 to 60 mg. samples by *Almström*.[4] It may be applied to samples of a few milligrams to one centigram if dry ice (carbon dioxide) is used for cooling in place of the customary moist strip of filter paper.

A tube *A*, Fig. 1, is made from clean Pyrex or soft glass tubing of 6 mm. outer diameter. The tube is dried for several hours at 110° C. in a drying oven. The outside is wiped clean with the use of moist flannel and chamois, and after 10 minutes the tube is placed on the balance and weighed. If the mineral has been ground to a fine powder, use of an aluminum rack is advisable to support the tube in an inclined position on the balance pan. After introducing the sample, the weight is again determined. A thistle tube *f*, Fig. 1*A*, for introducing fine powders, may be

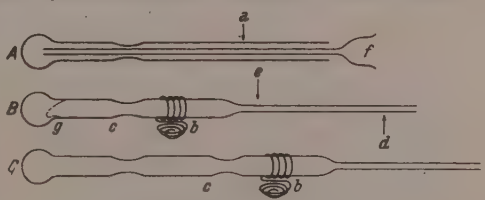


Fig. 1. Determination of Water ($^2/_3$ of actual size).

[1] Research Laboratory of the Boliden Mining Company, Stockholm, Sweden.

[2] *G. J. Brush*, Amer. J. Sci. **46**, 240 (1868).

[3] *S. L. Penfield*, Z. anorg. allg. Chem. **7**, 22 (1894). Use of the method of *Penfield* on a microscale is reported by *H. Hueber*, Z. Kristallogr., Mineral. Petrogr., Abt. B **43**, 84 (1932). No description has been given, however. *F. Hecht*, Mikrochim. **Acta** (Wien) **2**, 135 (1937).

[4] *G. K. Almström*, J. prakt. Chem. **99**. 312 (1919).

made from a 75 mm. test tube. Holding tube *A* at an angle of 45 degrees to the horizontal, a capillary of 0,5 to 1 mm. bore is drawn out at *a*, and is cut off at a distance of 5 cm. from the taper, Fig. 1 *B*. When the tube has cooled, a helix made of 1 mm. copper wire, which also forms a small basket *b*, is slipped into place, Fig. 1 *B*. A small piece of dry ice is placed into the wire basket so that it leans against the helical coil. After 5 minutes the part *c* of the tube has become sufficiently cold, and heating of the sample is begun.

While the tube is held in the hand, the bulb is first heated slowly with a small Bunsen flame. Then, using a blast lamp, the bulb containing the sample is made to collapse so that the glass encloses the sample. By means of a glass rod the collapsed bulb is finally drawn off, which seals the tube at *g* as indicated by the broken line of Fig. 1 *B*. Not more than 5 minutes are required for the whole process of ignition. It is understood that the blast lamp must be adjusted to give a small narrow cone of hot blue flame.

Immediately after ignition, the dry ice is removed from the wire basket, and the tube is laid aside for approximately 5 minutes to acquire room temperature. Then the tube is sealed by heating the capillary at *d* with a small flame, Fig. 1 *B*, fusing it shut, and drawing off the short end of the capillary. The water, most of which condenses at *c* as a large drop, is now collected in the sealed end of the capillary by means of an electric centrifuge. To prevent breakage of the capillary part, the tube is supported at the tapered portions near *c* or *e*, Fig. 1 *B*.

The outside of the capillary end is finally cleaned by wiping with moist flannel and chamois. While the capillary is held with the aid of the chamois, it is cut off at *e*, Fig. 1 *B*, and weighed immediately. Since the water is collected at the sealed end at a distance of approximately 3 cm. from the opening of the capillary, evaporation is too slow to cause loss of a significant amount of water during weighing. The water is removed by placing the capillary, with the opening down, into a centrifuge cone so that it rests on a plug of filter paper which has been introduced into the point of the cone. Brief whirling in an electric centrifuge removes the water quantitatively from the capillary which is immediately weighed again. The weight of the empty capillary remains unchanged after drying at 110° C.

The foregoing microprocedure has been tested with the use of selenite from White Sands National Monument, New Mexico. Since cleavage of the clear, slightly brownish plates takes place readily, small pieces of the mineral were removed with a knife and used as samples. This eliminated the necessity of a thistle tube for the introduction of the samples into the ignition tube. The weighings were carried out on an analytical balance having an average deviation of $\pm$ 0,017 mg. for a single weighing.

Table I. Determination of Water in Selenite

No.	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ taken	H_2O found	
	mg	mg	%
1	9,95	2,09	21,0
2	9,46	1,95	20,6
3	12,71	2,68	21,1
	Arithm. Mean ..		20,9 $\pm$ 0,1% H_2O
	Expected		20,90% H_2O

In preliminary experiments the cooling was done by wrapping wet filter paper around the tube. In this way 19,1% and 18,6% of water were found in samples of approximately 9,5 mg. of selenite. The necessity for efficient cooling is furthermore evident from the fact that 0,5 ml. of air, if saturated with water vapor at 40° C., will carry away approximately 0,03 mg. of water when escaping from the ignition tube. It may be mentioned in this connection that in the two experiments reported by *Almström*[1] the amount of water was found 0,03 and 0,06 mg. less than the loss in weight on ignition.

It is obvious that the major portion of the water may be collected with a capillary pipet instead of rejecting it. It will then be easy to determine the reaction of the water toward indicators, and to identify it by determination of the freezing and boiling points as suggested by *Emich*.[2]

[1] *G. K. Almström:* J. prakt. Chem. **99**, 312 (1919).

[2] *F. Emich:* Mikrochemisches Praktikum, 1st ed., Munich 1924, p. 35, 79.

Aus der Biologisch-Chemischen Forschungsanstalt, Berlin.

Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes in autoxydierten Fetten und Ölen.

Von

Th. Sabalitschka und Gabriele Maas.

(Eingelangt am 6. März 1941.)

Zur Ermittlung des aktiven Sauerstoffes, der beim Ranzigwerden in Ölen und Fetten auftritt, gab zuerst *C. H. Lea*[1] ein Verfahren an, das den aktiven Sauerstoff durch seine Oxydationswirkung gegenüber Jodwasserstoff bestimmt. Dieses Verfahren erfuhr durch andere Autoren verschiedene Abänderungen. Da wir im Laufe unserer Studien über die Autoxydation von Ölen und Fetten beobachteten, daß die Gestaltung der Einwirkung der Öle und Fette auf Jodwasserstoff die so für den aktiven Sauerstoff gefundenen Werte erheblich beeinflußt, war eine Prüfung dieses Einflusses angezeigt.

Es seien die meist gebräuchlichen Verfahren gegenübergestellt.

C. H. Lea:[1] 1 g Fett wägt man in ein dickwandiges Reagensglas von 17 mm Durchmesser, gibt 1 bis 2 g gepulvertes Kaliumjodid zu und läßt 19 ccm eines Gemisches von 2 Vol. Eisessig mit 1 Vol. Chloroform so hinzulaufen, daß das an den Wänden noch festsitzende Kaliumjodid von der Flüssigkeit aufgenommen wird. Dann verschließt man mit einem durchbohrten Gummistopfen, leitet unter Schutz gegen Lichtwirkung mittels eines lose in die Stopfenöffnung eingeführten Glasrohres 2 Minuten lang einen Stickstoffstrom über das Flüssigkeitsgemisch, zieht das Rohr heraus, verschließt die Stopfenbohrung leicht mit dem Finger, erhitzt das Glas in geneigter Stellung mit kleiner Flamme vom Boden her und taucht es, sobald aus der Flüssigkeit Bläschen aufsteigen, in ein kochendes Wasserbad. Dort kommt die Flüssigkeit rasch zum Kochen, wobei der Chloroformdampf den Stickstoff und die noch zurückgebliebene Luft aus dem Glas vertreibt. Sobald Chloroformdampf aus der Bohrung entweicht und die schäumende Flüssigkeit fast zum Gummistopfen emporgestiegen ist, entfernt man den Finger von der Bohrung, verschließt diese durch einen abgerundeten Glasstab, schüttelt ein paar Sekunden tüchtig, kühlt unter der Wasserleitung ab, entfernt den Stopfen, gießt den Inhalt des Glases sofort in einen 150-ccm-Erlenmeyer, der aus gekochtem und abgekühltem Wasser frisch bereitete 5%ige Kaliumjodidlösung enthält, spült das Glas zweimal mit derselben Kaliumjodidlösung nach und titriert das freie Jod mit $^1/_{500}$ n-Natriumthio-

[1] *C. H. Lea*, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. B 108, 175 (1931).

sulfatlösung. Der Gehalt an aktivem Sauerstoff wird durch den Verbrauch an ccm $^1/_{500}$ n-Thiosulfatlösung für 1 g Fett angegeben.

K. Täufel und *J. Köchling*:[1] In einem dickwandigen Reagensglas von etwa 150 ccm Inhalt löst man etwa 1 g Fett in 20 ccm eines Gemisches aus Eisessig und Chloroform (2:1). Hierzu werden 2 g feingepulvertes Kaliumjodid zugegeben. Man erhitzt unter Einleiten von Kohlendioxyd im Wasserbade zum Sieden, bis die ersten Chloroformdämpfe aus dem Reagensglas herauswallen. Nun verschließt man das Reagensrohr mit einem Gummistopfen, kühlt unter der Wasserleitung rasch ab, verdünnt das Gemisch mit 1%iger wäßriger Kaliumjodidlösung und titriert das ausgeschiedene Jod nach Zugabe von Stärkelösung sofort mit $^1/_{100}$ n-Natriumthiosulfatlösung.

Alle Reaktionen werden bei diffusem Tageslicht ausgeführt. Ein Blindversuch wird in der gleichen Weise angestellt und der hierbei ermittelte Titrationswert berücksichtigt. Die Ergebnisse werden als ccm $^1/_{300}$ n-Natriumthiosulfatlösung für 1 g Fett angegeben.

Bei der Bestimmung ist darauf zu achten, daß die Erhitzung im siedenden Wasserbad erfolgt und daß das Kaliumjodid erst unmittelbar vor der Erhitzung zu der Fett-Eisessig-Chloroformlösung zugesetzt wird. Andernfalls erhält man keine übereinstimmenden Werte. Es ist dann auch nicht nötig, im Kohlendioxydstrom zu arbeiten, da die sofort entstehenden Chloroformdämpfe den Luftsauerstoff genügend absperren. 1 g Kaliumjodid genügt bei einer Einwaage von 1 g Fett völlig bei nicht allzu hohem Peroxydgehalt desselben; wenn 30 ccm $^1/_{100}$ n-Thiosulfatlösung und mehr verbraucht werden, muß die Menge an Kaliumjodid erhöht werden (2 g).

Ähnlich arbeiten *H. Schmalfuß* und *H. Schmalfuß*,[2] geben aber das Kaliumjodid zu dem Fett vor dem Zusatz des Lösungsmittels, arbeiten statt im Reagensglas in einem 200-ccm-Erlenmeyerkolben, setzen diesen für 1 Minute in ein gelinde siedendes Wasserbad und geben die aktive Sauerstoffmenge durch die für 1 g Fett verbrauchte Menge ccm $^1/_{500}$ n-Thiosulfatlösung nach Abzug des Blindwertes an.

D. H. Wheeler:[3] 3 bis 10 g Öl löst man in einem Kolben in 50 ccm einer Mischung von 3 Vol. Eisessig mit 2 Vol. Chloroform, setzt 1 ccm gesättigte Kaliumjodidlösung zu, mischt und bewegt den Kolbeninhalt durch kreisende Bewegung des Kolbens, setzt nach 1 Minute 100 ccm Wasser zu und titriert sofort das freigesetzte Jod mit $^1/_{10}$ bis $^1/_{100}$ n-Thiosulfatlösung. Der aktive Sauerstoff wird in Mol Peroxyd für 1000 g Öl angegeben.

Ähnlich sind die Verfahren von *M. Nakamura*[4] und *W. Franke* und *D. Jerchel*.[5] Ersterer geht von 0,5 bis 3 g Öl aus, läßt nach dem einminutigen Schütteln noch 30 Minuten im Dunkeln stehen, bevor er mit $^1/_{100}$ n-Thiosulfat titriert, und berechnet den Prozentgehalt an aktivem Sauerstoff aus der Titration. Die letzteren Autoren ermitteln den aktiven Sauerstoff von autoxydierten Fettsäuren, verwenden dabei anstatt Kaliumjodid eine Mischung von Jodwasserstoffsäure ($D = 1{,}96$) und Eisessig (3:7) und lassen unter Stickstoff die Fettsäuren 1 Stunde auf Jodwasserstoff einwirken. Ferner berücksichtigen sie noch die auch durch nichtoxydierte Fettsäuren bewirkte, noch nicht aufgeklärte Abscheidung freien Jods, die sie durch eine besondere

[1] *K. Täufel* und *J. Köchling*, Fette u. Seifen **45**, 491 (1938).

[2] *H. Schmalfuß* und *H. Schmalfuß*, Fette u. Seifen **45**, 479 (1938).

[3] *D. H. Wheeler*, Oil and Soap **9**, 89 (1932); durch Chem. Abstr. **26**, 3128 (1932).

[4] *M. Nakamura*, J. Soc. chem. Ind. Japan, suppl. Bind. **40**, 206 (1937); durch Chem. Zbl. **1938 I**, 1690.

[5] *W. Franke* und *D. Jerchel*, Liebigs Ann. Chem. **533**, 46 (1937).

Bestimmung ermitteln. Das Ergebnis berechnen sie auf den Prozentgehalt der Fettsäure an Fettsäureperoxyd.

Während die bisher genannten Autoren das Fett entweder unter Erhitzen oder bei Zimmertemperatur auf den Jodwasserstoff einwirken lassen, arbeiten *A. Taffel* und *C. Revis*[1] je nach dem Ranzigkeitsgrad des Fettes ohne oder unter Erhitzen, und zwar ähnlich den obigen Verfahren. Den Ranzigkeitsgrad ermitteln sie durch die *Kreis*-Reaktion. Außerdem beschreiben sie noch eine besondere Methode zur Ermittlung des gesamten reduzierbaren Sauerstoffs in Öl, das durch Blasen mit Luft bei hoher Temperatur oxydiert ist; hierbei erhitzen sie das in Eisessig gelöste Öl mit wasserfreiem Bariumjodid $^1/_2$ Stunde im Kohlensäurestrom zum Sieden. Aus dem jeweiligen Verbrauch an $^1/_{10}$ n-Thiosulfat bei der anschließenden Titration berechnen sie den Gehalt an aktivem Sauerstoff in Gramm für 1000 g Öl.

Störend ist schon die verschiedene Berechnungsart der Ergebnisse seitens der Autoren. Auch soweit die Autoren den Gehalt des Öles an aktivem Sauerstoff durch die für 1 g Öl verbrauchte Kubikzentimetermenge Thiosulfatlösung angeben, sind diese Werte nicht ohne weiteres vergleichbar, da die von den einzelnen Autoren angewandten Thiosulfatlösungen nicht gleiche Konzentration haben. Zweckmäßig sollte, entsprechend dem ursprünglichen Vorschlag von *Lea*, der Gehalt des Öles an aktivem Sauerstoff durch die Anzahl ccm $^1/_{500}$ n-Thiosulfatlösung ausgedrückt werden, die zur Bindung des von 1 g Öl ausgeschiedenen Jods benötigt wird. Oder man berechnet aus dem Verbrauch an Thiosulfatlösung den Gehalt des geprüften Öles an aktivem Sauerstoff in Prozenten oder in Milligrammprozenten des Öles, wobei 1 ccm $^1/_{500}$ n-Thiosulfatlösung 0,016 mg aktivem Sauerstoff entspricht.

Wir arbeiten seit längerem in Reihenversuchen gleich *D. H. Wheeler* und *W. Franke* und *D. Jerchel* bei Zimmertemperatur. 0,5 ccm Öl oder ungefähr 0,5 g Fett (bei Butter und Butterschmalz 1 g) werden in einem 100-ccm-Erlenmeyerkölbchen, zweckmäßig mit eingeschliffenem Glasstopfen, genau gewogen, dann in 10 ccm Eisessig-Chloroform-Gemisch (2 Vol. Eisessig, 1 Vol. Chloroform) gelöst, aus einer Pipette 0,5 ccm (bei Ölen mit sehr hohem Gehalt an aktivem Sauerstoff oder freien Fettsäuren 1 ccm) frisch bereitete gesättigte, wäßrige Kaliumjodidlösung zugegeben, der Kolben mit dem Glasstopfen oder Gummistopfen verschlossen, der Inhalt durchgeschüttelt und eine Stunde im Dunkeln bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann gibt man 10 ccm 2%ige wäßrige Kaliumjodidlösung in den Kolben, schüttelt den Kolbeninhalt gut durch und titriert sofort mit $^1/_{500}$ n-Thiosulfatlösung unter Zusatz von Stärkelösung. Bei hohem Gehalt an aktivem Sauerstoff verwendet man $^1/_{100}$ n-Thiosulfat und führt nötigenfalls vor oder während der Titration den Inhalt des Kolbens unter zweimaligem Nachwaschen mit 5 bzw. 10 ccm 2%iger Kaliumjodidlösung in einen größeren Titrier-

[1] *A. Taffel* und *C. Revis*, J. Soc. chem. Ind. **50**, Transact. 87 (1931); durch Chem. Zbl. **1931 I**, 2696.

kolben über. Der Gehalt des Untersuchungsmaterials an aktivem Sauerstoff wird entweder durch den Verbrauch an ccm $^1/_{500}$ n-Thiosulfat für 1 g Öl oder direkt in Milligramm Sauerstoff für 100 g Öl, also in Milligrammprozenten angegeben. Bei den ohne Öl in gleicher Weise ausgeführten Versuchen (Blindversuchen) ist die gefundene Menge freien Jods gering, jedenfalls weit geringer als der später erläuterte Jodschwund bei Gegenwart von Öl. Deshalb sehen wir von einem Blindversuch und einer Berücksichtigung der dabei gefundenen Jodmenge ab.

Bei vergleichenden Reihenversuchen kann auf ein genaues Abwägen der Ölproben verzichtet und ein Abmessen von 0,5 ccm Öl in einer 1-ccm-Pipette als hinreichend erachtet werden. Wir erhielten bei wiederholtem Abmessen von 0,5 ccm ranzigem Sesamöl in einer 1-ccm-Auslaufpipette, in welcher sich 1 ccm auf 23 cm erstreckte, folgende Gewichtsmengen: 0,4167, 0,4150, 0,4139, 0,4150, 0,4157 g = durchschnittlich 0,4153 g. Die höchste Abweichung vom Durchschnitt betrug demnach weniger als 0,5%.

Die bei unserem und den vorher beschriebenen Verfahren benützte $^1/_{500}$ bzw. $^1/_{100}$ n-Thiosulfatlösung kann höchstens 3 Tage lang verwendet werden, wobei aber ihre Konzentration jeden Tag festzustellen ist.

Die nach den obigen Verfahren für 1 g Fett anzuwendenden Mengen Kaliumjodid schwanken. *C. H. Lea* läßt für 1 g Fett 1 bis 2 g gepulvertes Kaliumjodid verwenden, *K. Täufel* und *J. Köchling* erachten 1 g Kaliumjodid für 1 g Fett von nicht zu hohem Gehalt an aktivem Sauerstoff für genügend, nur beim Verbrauch von 30 ccm $^1/_{100}$ n-Thiosulfatlösung und darüber erachten sie einen Zusatz von 2 g Kaliumjodid für notwendig. *D. H. Wheeler* verwendet für 3 bis 10 g Öl, *M. Nakamura* für 0,5 bis 3 g Öl 1 ccm gesättigte Kaliumjodidlösung. Demnach hat es den Anschein, daß man bei Zusatz von festem Kaliumjodid größere Mengen davon braucht als bei Zusatz von gelöstem.

Deshalb prüften wir vorerst die Abhängigkeit der Jodabscheidung von der Menge des zugesetzten festen oder gelösten Kaliumjodids. Auf je 0,5 ccm frisches und ranziges Sesamöl wandten wir das oben beschriebene Verfahren von *Lea* an, wobei wir aber auf das als überflüssig erkannte Einleiten von Stickstoff verzichteten, und setzten ansteigende Mengen gepulverten Kaliumjodid zu. Tabelle I zeigt die dabei in den Ölen gefundenen Milligrammprozente aktiven Sauerstoffes. Die jeweils in der Tabelle angegebenen zwei Zahlen betreffen zwei gleichartige Versuche.

Tabelle I.

Zugesetztes KJ ..	0,01	0,05	0,1	0,2	0,5	1	1,5	2	3 g	
Frisches Sesamöl .	11	27	32	34	32	32				mg-% aktiver Sauerstoff
	5	31	32	33	32	33				
Ranziges Sesamöl				116	250	310	350	403	400	
				127	260	320	380	407	422	

Bei geringem Gehalt des Öles an aktivem Sauerstoff, so bei frischem reicht schon ein Zusatz von 0,1 g Kaliumjodid für 0,5 ccm = 0,417 g Öl, also 0,24 g Kaliumjodid für 1 g Öl zur Erzielung der höchsten erreichbaren Jodausscheidung aus, bei einem ranzigen Öl benötigt man aber 2 g für 0,5 ccm = 0,4153 g Öl, also 4,8 g Kaliumjodid für 1 g Öl. Demnach ist der von *Lea* angegebene Zusatz für ranziges Öl zu gering, wenigstens wenn man das Gemisch gemäß *Lea* nur kurz über kleiner Flamme erhitzt. Erhitzten wir bei Wiederholung der Versuche mit ranzigem Sesamöl etwas länger über der Flamme, so stiegen die für den aktiven Sauerstoffgehalt gefundenen Werte mit ansteigendem Kaliumjodidzusatz früher an und führte schon ein Zusatz von 1 g Kaliumjodid, also von 2,4 g für 1 g Öl, zu dem Höchstwert von 400 mg-% aktivem Sauerstoff. Bei stärkerem Erhitzen über freier Flamme ist das weitere Erhitzen im Wasserbad überflüssig.

An sich müßten bei einem Gehalt von 400 mg-% aktivem Sauerstoff für 1 g Öl schon 0,083 g Kaliumjodid zur Reduktion des aktiven Sauerstoffes genügen. Tatsächlich sind die so für den aktiven Sauerstoff gefundenen Werte aber, wie weiter unten noch gezeigt wird, geringer als der wirkliche Gehalt an aktivem Sauerstoff, da ein Teil des entstandenen freien Jods wieder anderweitig gebunden wird. Deshalb benötigt man zur vollen Reduktion des aktiven Sauerstoffes eine größere Menge Kaliumjodid als soeben berechnet. Aber auch dann müßte ein Zusatz von ungefähr 0,15 g für 1 g Öl ausreichen, falls das zugesetzte Kaliumjodid vollkommen für die Umsetzung zur Verfügung steht. Tatsächlich wurden aber zur Erzielung der höchsten freien Jodmenge je nach der Dauer des Erhitzens über freier Flamme 2,4 bis 4,8 g Kaliumjodid benötigt. Dieser große Überschuß über den errechneten Verbrauch ist durch die schlechte Löslichkeit des Kaliumjodids in dem Chloroform-Eisessig, seine ungenügende Umsetzung mit dem Eisessig und die Reaktionsgleichgewichte zu erklären. Es nimmt der Gehalt des Chloroform-Eisessigs an Jod-Ion mit der zugesetzten Kaliumjodidmenge deutlich zu, obwohl selbst bei dem geringen Zusatz von 0,01 g Kaliumjodid zu 10 ccm Chloroform-Eisessig-Gemisch nach dem Erhitzen noch ungelöstes Kaliumjodid zu beobachten ist. Erhitzten wir 0,01, 0,1 und 1 g Kaliumjodid entsprechend der Bestimmung des aktiven Sauerstoffes mit 10 ccm Chloroform-Eisessig-Gemisch, filtrierten nach dem Erhitzen in einen 100-ccm-Meßkolben, ergänzten dann mit Wasser auf 100 ccm und gaben zu 10 ccm der verdünnten Lösung Salpetersäure und Silbernitrat, so war ein Ansteigen der Niederschlagsmenge gemäß der angewandten Kaliumjodidmenge erkennbar, obwohl in allen Fällen ungelöstes Kaliumjodid auf dem Filter zurückgeblieben war. Auch bei Zusatz wäßriger Kaliumjodidlösung zum Chloroform-Eisessig-Gemisch nach unserem Verfahren tritt sofort eine Ausfällung von Kaliumjodid in dem Flüssigkeitsgemisch ein.

Weiter wendeten wir unser oben beschriebenes Verfahren auf ver-

schiedene Ölproben an, wobei wir zu 0,5 ccm Öl 0,05 bis 1 ccm gesättigte Kaliumjodidlösung gaben. Tabelle II gibt die so gefundenen Werte an aktivem Sauerstoff an; die beim Blindversuch gefundene Menge freien Jods ist bereits in Abzug gebracht. Sie ist an sich gering und entspricht beim Höchstzusatz von 1 ccm Kaliumjodidlösung durchschnittlich ungefähr 1 ccm $^1/_{500}$ n-Thiosulfat. Die jeweils in der Tabelle angegebenen zwei Zahlen betreffen zwei gleichartige Versuche.

Tabelle II.

Zugesetzte gesättigte KJ-Lösung	0,05	0,1	0,5	1,0 ccm	
Nicht mehr frisches Leinöl	226	242	250	250	mg-% aktiver Sauerstoff
	234	234	257	257	
Frisches Sesamöl	19	25	25	26	
	21	25	26	28	
Ranziges Sesamöl	307	538	551	541	
	351	541	555	545	
Ranziges Erdnußöl	246	—	455	457	
	426	—	455	468	

Bei frischem Sesamöl mit geringem Gehalt an aktivem Sauerstoff genügt bereits ein Zusatz von 0,1 ccm Kaliumjodidlösung (entsprechend ungefähr 0,1 g KJ) zur Erzielung des höchsten aktiven Sauerstoffwertes. Bei nicht mehr frischem Leinöl, ranzigem Sesamöl und ranzigem Erdnußöl war dazu ein Zusatz von 0,5 ccm Kaliumjodidlösung ausreichend. An sich hätte in allen Fällen nach der bei den vorhergehenden Versuchen angestellten Überlegung ein Zusatz von 0,1 ccm gesättigter Kaliumjodidlösung bei vollkommener Umsetzung des zugegebenen Kaliumjodids mit dem aktiven Sauerstoff ausreichen müssen. Infolge der vorher erwähnten Ausfällung des Kaliumjodids beim Vermischen der Kaliumjodidlösung mit dem Chloroform-Eisessig entzieht sich ein Teil des zugesetzten Kaliumjodids jener Umsetzung. Immerhin kommt man bei Ölen mit höherem Gehalt an aktivem Sauerstoff für die Erreichung der höchsten Jodausscheidung bei Verwendung gelösten Kaliumjodids mit einem geringeren Zusatz von Kaliumjodid aus als bei Verwendung festen Kaliumjodids. Oben ist diese Tatsache bereits aus den ungleichen Zusätzen festen und gelösten Kaliumjodids, die frühere Autoren bei ihren Methoden anwenden, abgeleitet.

Nachdem so die für beide Verfahren zweckmäßigen Kaliumjodidzusätze ermittelt waren, verglichen wir das Verfahren von *Lea* und unser Verfahren, wobei wir die Versuchsbedingungen etwas variierten. Beim Verfahren nach *Lea* erhitzten wir in Abwesenheit von Luft im Reagensglas einmal gemäß *Lea* kurz über freier Flamme und dann im Wasserbad, ein andermal nur im Wasserbad, wie *K. Täufel* und *J. Köchling* und *H.* und *H. Schmalfuß* angeben. Weiter führten wir nach letzteren Autoren auch einen Versuch im offenen Kolben unter Erhitzen im Wasserbad

durch. Bei der Anwendung unseres Verfahrens ließen wir das Öl bei einem Versuch 3 Minuten, bei einem anderen 60 Minuten auf den Jodwasserstoff bei Zimmertemperatur einwirken. Schließlich änderten wir unser Verfahren noch dahin ab, daß wir den Sauerstoff durch Kohlendioxyd aus dem Kolben verdrängten und den Inhalt des lose verschlossenen Kolbens kurze Zeit im Wasserbad erhitzten. Gemäß den vorher als zweckmäßig erkannten Kaliumjodidzusätzen gaben wir bei dem *Lea*-Verfahren 2 g KJ, bei unserem Verfahren 0,5 ccm gesättigte KJ-Lösung zu. Alle Versuche wurden zwei- bis viermal in möglichst gleicher Weise ausgeführt. Dabei ergab sich bei unserem Verfahren eine bessere Übereinstimmung der erhaltenen Werte als bei dem *Lea*-Verfahren. In Tabelle III sind bei Sesamöl a die vier nach *Lea* erhaltenen Werte angegeben, um ihre erhebliche Schwankung zu zeigen. Sonst sind nur die Ergebnisse von zwei Versuchen berichtet, wobei bei dem *Lea*-Verfahren die einander jeweils am nächsten liegenden Werte ausgewählt wurden.

Tabelle III.

Angewandtes Öl	*Lea*-Verfahren Erhitzung			Unser Verfahren		
	a) ohne Luft		b) mit Luft nur im Wasserbad	a) bei Zimmertemperatur mit Luft Einwirkungszeit		b) unter Erhitzung im Wasserbad ohne Luft
	1. über Flamme und im Wasserbad	2. nur im Wasserbad		1. 3 Minuten	2. 60 Minuten	
Erdnuß:						
Probe a				77	83	
				79	86	
„ b	19	21		17	20	
	22	22		18	21	
„ c				194	217	201
				194	228	213
„ d	228	224	285		285	285
	224	217	268		289	285
„ e	422	315			654	654
	414	282			658	659
Sesam:						
Probe a	338	262	490	437	464	471
	403	274	486	456	475	471
	407	315				
	422	323				
„ b	217	198	213	/	224	205
	218	198	224	/	243	228
Lein:						
Probe a	361	266	475	416	448	490
	357	270	467	424	452	498
„ b	95	94	97	91	100	93
	94	96	96	95	106	95

Die nach dem *Lea*-Verfahren erhaltenen aktiven Sauerstoffwerte sind bei höherem Ranzigkeitsgrad der Öle deutlich abhängig von der Stärke des Erhitzens. Bei Erhitzen nur im Wasserbad sind sie kleiner als bei dem von *Lea* angewandten vorherigen Erhitzen über freier Flamme. Die höchsten Werte erhält man beim Erhitzen im offenen Kölbchen nach *H.* und *H. Schmalfuß* im Wasserbad, also bei Luftzutritt. Unser Verfahren führte bei Zimmertemperatur in 60minutiger Einwirkungszeit zu etwas höheren Werten als bei 3minutiger Einwirkungszeit. Die Unterschiede waren gering, sie betrugen kaum mehr als 10%. Führten wir unser Verfahren unter Erhitzen und Luftabschluß durch, so unterschieden sich die dabei erhaltenen Werte wenig von dem bei Zimmertemperatur, Luftgegenwart und 60minutiger Einwirkungszeit gefundenen. Je niedriger der Gehalt an aktivem Sauerstoff der Öle ist, desto geringer sind die Unterschiede zwischen den nach den sechs verschiedenen Ausführungsformen der Bestimmung erhaltenen Werten, wie die Versuche mit Erdnußöl b und Leinöl b zeigen. Bis zu einem Wert von 300 mg-% aktivem Sauerstoff liegen dann wenigstens noch die nach *H.* und *H. Schmalfuß* und nach unserem Verfahren bei 60minutiger Einwirkungsdauer erhaltenen Werte nahe zusammen, wie die Versuche mit Erdnußöl d und Sesamöl b erkennen lassen.

Die geringeren Werte, die nach *Lea* bei Anstellung der Versuche im Reagensglas gegenüber der Anstellung im Kolben erhalten werden, könnte man durch eine trotz Schüttelns schlechtere Verteilung des festen Kaliumjodids in dem Reaktionsgemisch gegenüber dem Kolbenversuch erklären wollen. Diese Erklärung ist aber nicht möglich, da Ausführung der Bestimmung nach *Lea* im Kolben anstatt im Reagensglas unter Ausschluß von Luft zu denselben niederen Werten führte wie die Reagensglasversuche. Auch auf eine Oxydation des Jodwasserstoffes durch den Luftsauerstoff lassen sich die höheren Werte beim Erhitzen im offenen Kolben nicht zurückführen. Wie die ebenso ohne Ölzusatz ausgeführten Blindversuche zeigen, ist die dabei abgeschiedene Menge freien Jods weit geringer als die beobachtete Erhöhung der Werte des aktiven Sauerstoffes. Wäre der Luftsauerstoff an sich der Urheber dieser Erhöhung, dann müßte bei den verschiedenen Ölproben eine gleiche Erhöhung der freien Jodmenge, also der gefundenen Menge aktiven Sauerstoffes, gegenüber den bei Abwesenheit von Luft gefundenen Werten stattfinden. Das ist aber keineswegs der Fall. Bei dem noch wenig ranzigen Leinöl b besteht diese Erhöhung überhaupt nicht. Die Erhöhung der Werte bei Erhitzen ohne Ausschluß von Luft muß also von dem Öl selbst herrühren, eine Erklärung ist vorläufig nicht möglich.

Dagegen kommt man beim *Lea*-Verfahren im Reagensglas und Kolben unter Luftausschluß zu höheren Werten, falls man stärker über der Flamme erhitzt. Man erhält dann Werte, die den nach unserem

Verfahren bei 60minutiger Einwirkungsdauer erzielten ungefähr entsprechen. Ein stärkeres Erhitzen über freier Flamme ist aber entgegen der Angabe von *Lea*. Der erhebliche Einfluß der Dauer und Stärke des Erhitzens auf die Werte beim *Lea*-Verfahren und die Unmöglichkeit, Dauer und Stärke des Erhitzens stets genau gleich zu gestalten, bewirken die erheblichen Schwankungen der bei wiederholter Durchführung des *Lea*-Verfahrens erhaltenen Werte. Unser bei Zimmertemperatur arbeitendes Verfahren führt zu gleichmäßigeren Werten.

Schon *H.* und *H. Schmalfuß* wiesen auf die Unterwerte an aktivem Sauerstoff hin, welche die Jodbindung durch das Öl und seine Oxydationsprodukte bewirkt. Nach den Autoren kann bei Lebertran die *Lea*-Zahl 15% zu niedrig ausfallen, bei überwiegend gesättigten Fetten sollen die Minderwerte 2 bis 5% betragen. Da der Grad der Bindung des durch den aktiven Sauerstoff freigemachten Jods von der Zeitdauer und der Temperatur der Einwirkung wie auch von der Jodmenge abhängt, prüften wir diese Abhängigkeit sowohl für das *Lea*-Verfahren wie für unser Verfahren.

Je 0,5 ccm Öl lösten wir in 10 ccm Eisessig-Chloroform-Gemisch, das freies Jod enthielt, gaben dazu 0,35 ccm Wasser (entsprechend einem Zusatz von 0,5 ccm KJ-Lösung), ließen 60 Minuten bei Zimmertemperatur im Dunkeln im geschlossenen Kolben stehen und bestimmten hierauf die noch vorhandene Menge freien Jods durch Titration mit $^1/_{500}$ n-Thiosulfat in der üblichen Weise. Ebenso ohne Zusatz von Wasser bereitete Lösungen erhitzten wir nach *Lea* kurze Zeit über freier Flamme und anschließend im Wasserbad und bestimmten dann das noch vorhandene Jod. Zu den Versuchen dienten frisches und ranziges Sesamöl und Leinöl. In Tabelle IV sind die für 0,5 ccm Öl bei der Bestimmung des

Tabelle IV.

Angewandtes Öl	Verbrauch bei Bestimmung des aktiven Sauerstoffes ccm $^1/_{500}$ n	Zugesetztes Jod ccm $^1/_{500}$ n	Verlust bei Behandlung			
			nach unserem Verfahren		nach *Lea*-Verfahren	
			ccm $^1/_{500}$ n	%	ccm $^1/_{500}$ n	%
Sesam, frisch	7,1	22	4	18	3,5	16
Sesam, ranzig	140	134	41	31	50	37
Lein, frisch	23	22	8	36	9,5	43
Lein, ranzig	120	114	68	60	66	58

aktiven Sauerstoffgehaltes nach unserem Verfahren und für die angewandte Jodlösung ohne Ölzusatz bei der Titration benötigten ccm $^1/_{500}$ n-Thiosulfatlösung angegeben, ferner die Minderverbrauche an Thiosulfat bei Gegenwart des Öles und der daraus errechnete Jodschwund in Prozenten der ursprünglich zugesetzten Jodmenge. Bei frischem Sesamöl

war ungefähr die dreifache Menge freien Jods zugesetzt, als bei der Bestimmung des aktiven Sauerstoffes gefunden wurde, sonst war eine der hierbei gefundenen Menge ungefähr entsprechende Jodmenge zugefügt.

Bei beiden Verfahren wird darnach das durch den aktiven Sauerstoff der Öle freigesetzte Jod wieder teilweise gebunden. Die Menge des verschwindenden freien Jods hängt ab von der Ölsorte, dem Ranzigkeitsgrad und dem Verfahren. Weitere, hier nicht mitgeteilte Versuche mit wechselnden Jodzusätzen ergaben auch noch eine Abhängigkeit von der Menge des zugesetzten freien Jods. Bei frischem Sesamöl und leicht ranzigem Leinöl lagen die Anteile des verschwundenen Jods bei beiden Verfahren nahe beisammen, bei ranzigem Sesamöl und frischem Leinöl ging durch die Behandlung gemäß dem *Lea*-Verfahren mehr Jod verloren als durch die Behandlung nach unserem Verfahren. Es können bei beiden Verfahren recht erhebliche Mengen des durch den aktiven Sauerstoff in Freiheit gesetzten Jods wieder verschwinden und für den aktiven Sauerstoff zu geringe Werte gefunden werden. Der Schwund des Jods ist um so höher, je länger das freie Jod und das Öl aufeinander einwirken. Trotzdem sind z. B. nach 30minutiger Einwirkung die gefundenen Mengen freien Jods immer höher als die nach dreiminutiger Einwirkung und steigen häufig nach einstündiger Einwirkung noch weiter an, weshalb wir bei unserem Verfahren eine Einwirkungszeit von 1 Stunde anwenden. Demnach muß auch die anfangs rasch verlaufende Umsetzung des aktiven Sauerstoffes mit dem Jodwasserstoff bei Zimmertemperatur sich noch über längere Zeit unter Verlangsamung hinziehen und dabei mehr Jod entstehen als verschwinden. Es überlagern sich hier zwei entgegengesetzte Umsetzungen, die eine bildet freies Jod, die andere verbraucht freies Jod. Der Schwund des freien Jods während der Behandlung nach beiden Verfahren ist bei ranzigen Ölen prozentual größer als bei frischem Öl. Dies läßt auf Umsetzungen des Jods mit den beim oxydativen Ranzigwerden der Öle entstehenden Zersetzungsprodukten schließen, die neben einer Anlagerung des Jods an die ungesättigten Bindungen der Öle selbst stattfinden.

Jedenfalls ist der wirkliche Gehalt der Öle an aktivem Sauerstoff meist erheblich höher als der nach *Lea* oder unserem Verfahren gefundene. Wir sind mit der eingehenden Untersuchung dieses Jodschwundes und der von ihm abhängigen Ermittlung des aktiven Sauerstoffgehaltes beschäftigt. Die nach *Lea* und unserem Verfahren gefundenen Werte ermöglichen aber dennoch, Unterschiede, insbesondere größere Unterschiede im Ranzigkeitsgrad eines Öles festzustellen und das Ranzigwerden verschieden behandelter Ölproben, z. B. bei der Prüfung von Antioxydanzien, zu verfolgen und zu vergleichen. Sie können auch einigermaßen brauchbar sein, den ein Öl für die menschliche Ernährung ungeeignet machenden Ranzigkeitsgrad zu erkennen, selbstverständlich

nur dann, falls nur ein durch Luftsauerstoff bewirktes Verderben zu erwarten ist, was für praktisch wasserfreie Öle häufig zutrifft. Nach unseren Beobachtungen ist das Ranzigwerden von lagerndem Sesam-, Erdnuß- und Olivenöl geschmacklich deutlich erkennbar, wenn ein aktiver Sauerstoffgehalt von ungefähr 300 mg-% durch unser Verfahren gefunden wird, was einem Verbrauch von ungefähr 190 ccm $^1/_{500}$ n-Thiosulfat für 1 g Öl entspricht. Bei Sonnenblumenöl ist das Ranzigwerden nach *C. Gh. Macarovici*[1] organoleptisch feststellbar, wenn für 1 g Öl beim *Lea*-Verfahren ungefähr 75 ccm $^1/_{500}$ n-Thiosulfat verbraucht werden. Damit wollen wir aber nicht in dem aktiven Sauerstoff den Urheber der organoleptisch feststellbaren Ranzigkeit sehen; deren Urheber dürften vielmehr die weiteren Zersetzungsprodukte autoxydierter Öle sein. Wird autoxydiertes Öl erhitzt und so der aktive Sauerstoff verringert oder beseitigt, dann ist die Beziehung zwischen dem so gefundenen aktiven Sauerstoffwert und dem organoleptisch feststellbaren Ranzigkeitsgrad beseitigt. In wasserhaltiger Butter, die neben chemischer Zersetzung auch mikrober und fermentativer Zersetzung je nach den Lagerungsbedingungen unterworfen sein kann, ist das regelmäßige Bestehen einer solchen Beziehung überhaupt nicht zu erwarten. Ist lagernde Butter weder Licht noch höherer Temperatur ausgesetzt, so sind die nach *Lea* und nach unserem Verfahren gefundenen aktiven Sauerstoffwerte an sich gering; auch wenn die Butter bereits organoleptisch ranzig ist, beträgt der Verbrauch an $^1/_{500}$ n-Thiosulfat nur 1 bis wenige Kubikzentimeter für 1 g. Höhere Werte gibt dagegen unter gleichen Bedingungen ranzig gewordenes Butterschmalz.

Zusammenfassung.

1. Es sind die von *C. H. Lea*, *K. Täufel* und *J. Köchling*, *H.* und *H. Schmalfuß*, *D. H. Wheeler* und anderen Autoren, ferner von uns, für die Bestimmung des aktiven Sauerstoffes in Ölen und Fetten angewandten Verfahren einander gegenübergestellt und ihre Unterschiede erläutert.

2. Die bei den Verfahren von *Lea* und uns zweckmäßige Menge des zuzusetzenden Kaliumjodids wird ermittelt.

3. Die bei dem Verfahren von *Lea*, *H.* und *H. Schmalfuß* und uns bei verschiedenen Ausführungsarten zu erhaltenden aktiven Sauerstoffwerte werden miteinander verglichen. Dabei zeigten die nach *Lea* erhaltenen Werte infolge ihrer Abhängigkeit von der Dauer und Stärke des Erhitzens und der Unmöglichkeit, diese stets genau gleichmäßig zu gestalten, erhebliche Schwankungen bei demselben Öl. Die nach unserem bei Zimmertemperatur arbeitenden Verfahren erhaltenen Werte lagen erheblich näher zusammen.

[1] *C. Gh. Macarovici*, Bull. Sect. sci. Acad. roum. **22**, 496 (1940); durch Chem. Zbl. **1940 II**, 2833.

4. Eine Prüfung des bei diesen Verfahren stattfindenden Verlustes an durch den aktiven Sauerstoff in Freiheit gesetztem Jod ergab große Jodverluste, die zu beträchtlichen Unterwerten des gefundenen aktiven Sauerstoffes führen. Eine eingehendere Untersuchung des Jodschwundes und der Möglichkeit, die aktiven Sauerstoffgehalte unabhängig von der dadurch bedingten Störung zu ermitteln, ist im Gange.

5. Trotz des Jodschwundes ist es nach diesen Verfahren, am ehesten gemäß unserer Ausführungsform, unter bestimmten Voraussetzungen möglich, die Ranzigkeitsgrade bei Ölen und Fetten zu messen und miteinander zu vergleichen.

Summary (*L*).

1. The technics of *C. H. Lea*, *K. Täufel* and *J. Köchling*, *H.* and *H. Schmalfuß*, *D. H. Wheeler* and other authors as well as ours have been checked in order to determine the active oxygen in oils and fats.

2. The quantity of potassium iodide necessary for use in the *Lea* method and in ours has been fixed.

3. The different ways to obtain the values of active oxygen according to *Lea*, *H.* and *H. Schmalfuß* and ours have been compared. They revealed that the results according to the *Lea* method differ from each other for the same oil when the length and the intensity of the heating vary, of which conditions an accurate reproduction is impossible. Our experiences at room temperature gave us the results which are the nearest to each other.

4. It has been checked that in this method, active oxygen leads to free iodine of which a great fraction is lost. This explains the low values obtained. A research is going on to free the value of active oxygen from the perturbation due to loss of iodine.

5. In spite of this loss of iodine, our technic makes it possible to measure the rancidity of oils and fats and to establish a comparison.

Resumé (*L*).

1° Il est traité du dosage de l'oxygène actif appliqué aux huiles et aux graisses en utilisant les procédés de *C. H. Lea*, *K. Täufel* et *J. Köchling*, *H.* et *H. Schmalfuß*, *D. H. Wheeler* et d'autres auteurs ainsi que les nôtres.

2° Les quantités efficaces d'iodure de potassium à employer selon la méthode de *Lea* et la nôtre ont été précisées.

3° Les différents modes d'obtention d'oxygène actif ont été comparés, selon les méthodes de *Lea*, *H.* et *H. Schmalfuß* et selon la nôtre. Ceci a révélé que les chiffres obtenus d'après la méthode de *Lea* ne sont pas concordants pour une même huile, selon que l'on fait varier la durée et l'intensité du chauffage, conditions que l'on est dans l'impossibilité de reproduire avec précision. Les expériences faites par nous à la température ordinaire nous ont fourni des résultats plus rapprochés les uns des autres.

4° Il a été contrôlé que par ce procédé, l'oxygène actif met en liberté de l'iode et que de grandes pertes d'iode ont lieu qui expliquent les valeurs trop faibles trouvées dans ce dosage. Une recherche est en cours destinée à rendre la teneur en oxygène indépendante des perturbations dues au départ d'iode.

5° Malgré cette perte en iode il est possible selon notre technique de mesurer le degré de rancidité d'huiles et de graisses et d'établir une comparaison.

Aus dem Wernerwerk für Elektrochemie der Siemens & Halske A. G., Berlin-Siemensstadt.

Studien über den Reaktionsbereich organischer Reagenzien in der Metallanalyse.

Von

H. Fischer.

(Eingelangt am 10. März 1941.)

Organische Reagenzien haben in den letzten Jahren besondere analytische Bedeutung für den qualitativen Nachweis (insbesondere von Metallspuren) und die quantitative Bestimmung von Metallen gewonnen. Gegenüber den analytischen Verfahren, die auf Bildung einfacher anorganischer Salze beruhen, haben die Reaktionen, die zur Entstehung organischer Komplexverbindungen führen, meist den Vorzug größerer Empfindlichkeit und höherer Selektivität. Das Schrifttum der letzten beiden Jahrzehnte enthält zahlreiche, zum Teil recht fruchtbare Untersuchungen über die Möglichkeit zur Steigerung der Empfindlichkeit derartiger Reaktionen mit bestimmten Metallen durch Einfügung neuer, vor allem großer und polarer Atomgruppen in das Molekül des organischen Reagens oder durch Anwendung eines höher molekularen Homologen. Mit der Steigerung der Empfindlichkeit ändert sich häufig auch die Selektivität. Sie wird in der Regel erhöht. Die Bemühungen der forschenden Analytiker waren bisher meist darauf gerichtet, für ein bestimmtes Element auf diese Weise die Reaktionsbedingungen zu verbessern. Verhältnismäßig wenig ist hingegen das Reaktionsvermögen eines solchen organischen Reagens mit der Vielzahl der Elemente des periodischen Systems planmäßig untersucht worden.

Man hat von manchen besonders selektiven Reagenzien ursprünglich angenommen, daß sie nur mit einem einzigen Element reagieren. Die Nachprüfung hat bisher jedoch stets ergeben, daß die zuerst gefundene Reaktion nicht die einzige war. Es gibt also wahrscheinlich kein spezifisches Reagens. Wohl aber lassen sich Reaktionen mit derartigen Reagenzien manchmal unter bestimmten Bedingungen *spezifisch einstellen*. Dies kann z. B. durch Wahl einer bestimmten Säurestufe oder eines bestimmten „Tarnungsmittels" gelingen. Wenn Nickel mit einem organischen Reagens

einen analytisch verwertbaren Komplex bildet, so kann man mit hoher Wahrscheinlichkeit damit rechnen, daß auch Palladium in ähnlicher Weise reagiert. Sehr häufig erstreckt sich diese Ähnlichkeit auch auf die Reaktionen mit den Nachbarn Kobalt und Kupfer.

Auf die Eigenschaften chemischer Verbindungen ist bekanntlich die Zahl der Außenelektronen der sie bildenden Elemente und deren Elektronenkonfiguration von wesentlichem Einfluß. Im vorliegenden Fall handelt es sich z. B. um sog. „Übergangsmetalle", deren Atome eine ähnliche Elektronenkonfiguration besitzen.

In der folgenden Untersuchung ist der Versuch gemacht worden, die Reaktionsfähigkeit bestimmter organischer Reagenzien mit den in Betracht kommenden Elementen des periodischen Systems unter Berücksichtigung der Zahl und Anordnung ihrer Außenelektronen vergleichend zu betrachten. Als geeignetes Reagens wurde hierbei das in der Mikroanalyse viel verwendete Dithizon[1] (Diphenylthiocarbazon) ausgewählt, welches mit einer besonders großen Zahl von Metallen unter Bildung von Komplexverbindungen reagiert. Es wird in seiner Reaktionsfähigkeit mit dem Diphenylcarbazon[2] verglichen. Ferner ist als Beispiel für ein an sich „selektives" Reagens das bekannte α-Nitroso-β-Naphthol ausgesucht und zum Vergleich noch sein Isomeres, das β-Nitroso-α-Naphthol, herangezogen worden.

Reaktionsfähigkeit des Dithizons (Diphenylthiocarbazons).

Mit Dithizon reagieren unter Bildung innerer Komplexverbindungen folgende Kationen: $Cu^{\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $Au^{\cdot}$ (oder $Au^{\cdot\cdot\cdot}$?), $Zn^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$ (und $Hg^{\cdot}$), $In^{\cdot\cdot\cdot}$, $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot}$, $Tl^{\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Pd^{\cdot\cdot}$, $Pt^{\cdot\cdot}$.

Im vorliegenden Falle kann man feststellen, daß sämtliche Kationen, die komplexe Dithizonate bilden, entweder zu den Elementen der Nebengruppen des periodischen Systems gehören und eine abgeschlossene Schale von 18 oder 18 + 2 Außenelektronen aufweisen oder zu den sog. „Übergangs-Ionen" mit unabgeschlossener Elektronenanordnung gehören.

Unter den reaktionsfähigen Kationen stehen zahlenmäßig die zweiwertigen an erster Stelle. Immerhin reagieren auch einwertige Ionen. Drei- und höherwertigen Kationen ist die Bildung von Dithizonkomplexen im allgemeinen versagt. Offenbar lassen sich drei oder mehr von den ziemlich großen Dithizonmolekülen meist nicht mehr räumlich um die Metall-Ionen anordnen, ohne daß sie sich gegenseitig hindern. Nur

[1] *H. Fischer*, Angew. Chem. **50**, 919 (1937): Dithizonverfahren in der chemischen Analyse. Angew. Chem. **47**, 685 (1934): Anwendungsmöglichkeiten der Dithizonverfahren.

[2] *P. Cazeneuve*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **130**, 1478 (1900): Über die Metallverbindungen des Diphenylcarbazons. Bull. Soc. chim. France (3), **23**, 769 (1900): Über die färbenden Eigenschaften des Diphenylcarbazons.

die größten der gegebenenfalls in Betracht kommenden Kationen, $Bi^{\cdots}$ $Tl^{\cdots}$, $In^{\cdots}$ sind offenbar groß genug, um noch eine Komplexverbindung von genügender Stabilität zu bilden. Bei Erörterung der Frage einer Existenzfähigkeit solcher Verbindungen muß allerdings die Einschränkung gemacht werden, daß die Reaktionsfähigkeit bisher stets in Berührung mit *wäßrigen* Systemen untersucht wurde. Möglicherweise ist es nicht ausgeschlossen, daß bei Abwesenheit von Wasser auch andere dreiwertige Metalle reagieren.

Die Kationen aus der Gruppe mit 18 Außenelektronen und der Übergangs-Ionen sind bekanntlich imstande, *zwei* Arten von Komplexverbindungen mit Dithizon aufzubauen: Keto- und Enolverbindungen.[1] Die Kationen mit 18 + 2 Außenelektronen vermögen offenbar Enolverbindungen nicht zu bilden.

Zur Kennzeichnung der Affinität der einzelnen Kationen zum Dithizon wurde untersucht, in welchem Bereich der Alkalität oder Acidität die verschiedenen Komplexe des Dithizons beständig sind. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.[2]

Die über die Stabilität gemachten Angaben gelten für den Fall, daß eine Extraktion mit etwa *äquimolaren* Mengen Dithizon, gelöst in CCl_4, und des reagierenden Kations in wäßriger Lösung ausgeführt wird. Die Untersuchungen wurden mit je $0{,}5 \cdot 10^{-6}$ Mol Dithizon in 10 ccm CCl_4 und entsprechenden Mengen der Kationen in der H_2O-Schicht ausgeführt (Schütteldauer 1 Minute). Als Säure wurde Schwefelsäure,[3] als Lauge Natronlauge gewählt. Im p_H-Bereich 1 bis 12 wurden geeignete Pufferlösungen verwendet. In den in den Tabellen angegebenen Konzentrations- bzw. p_H-Bereichen ist die Umsetzung *praktisch* vollständig, was bei den CCl_4-löslichen Dithizonaten an der Färbung der CCl_4-Schicht erkannt werden kann. Bei unvollständiger Reaktion ergibt freies Dithizon im sauren Bereich eine Mischfarbe, im alkalischen ist die Anwesenheit von freiem Dithizon an der Gelbfärbung der wäßrigen Schicht zu erkennen. Bei den beständigen Verbindungen ist nur der p_H-Bereich der *vollständigen Umsetzung* berücksichtigt.

In den meisten Fällen handelt es sich um definierte Gleichgewichtszustände, die man durch genügend langes Schütteln sowohl von der Seite der Bildung der Dithizonate als auch ihrer Zersetzung gleichermaßen erreichen kann. *P. H. Clifford* und *H. J. Wichmann*[4] haben dies

[1] *H. Fischer*, Angew. Chem. **50**, 919 (1937): Dithizonverfahren in der chemischen Analyse. Angew. Chem. **47**, 685 (1934): Anwendungsmöglichkeiten der Dithizonverfahren.

[2] Die experimentellen Untersuchungen wurden von Fräulein *Grete Leopold* ausgeführt.

[3] HNO_3 und HCl greifen zum Teil stärker an (vgl. weiter unten).

[4] *P. H. Clifford* und *H. J. Wichmann*, J. Assoc. off. agric. Chemists **19**, 130 (1936): Dithizonmethoden für die Bestimmung von Blei.

zuerst für das Bleidithizonat nachgewiesen. Abweichend verhalten sich jedoch Kobalt und Nickel. Die nahe der unteren Grenze des „zulässigen" (vgl. oben) p_H-Bereiches in der CCl_4-Phase hervorgerufenen Färbungen sind umgekehrt gegen Lösungen stärkerer Acidität noch beständig. Beim Kobalt und Nickel (Tabelle III) sind daher nur die Verhältnisse bei der *Bildung* dieser Verbindungen berücksichtigt.

Tabelle I. Kationen mit 18 Außenelektronen.

Periode	Kation	Ketoverbindung		Enolverbindung		Bemerkungen
		Beständigkeitsbereich	Farbe der CCl_4-Lösung	Beständigkeitsbereich	Farbe der CCl_4-Lösung	
	$Cu^{\cdot}$	3 n-H_2SO_4 bis p_H 10	braun	—	—	Enolverbindung nicht nachweisbar
IV.	$Zn^{\cdot\cdot}$	p_H 6 bis 12	purpur	—	—	Enolverbindung nicht nachweisbar
	$Ga^{\cdot\cdot\cdot}$	—	—	—	—	Keine Reaktion
	$Ag^{\cdot}$	8 n-H_2SO_4 bis p_H 12	gelb	0,1 n-H_2SO_4 bis 8 n-NaOH	unlöslich (violette Flocken)	
	$Cd^{\cdot\cdot}$	p_H 9 bis 8 n-NaOH	rot	—	—	Enolverbindung nicht nachweisbar
V.	$In^{\cdot\cdot\cdot}$	p_H 5 bis 6	rot	—	—	Enolverbindung nicht nachweisbar, Ketoverbindung sehr unbeständig
	$Au^{\cdot}$[1]	1 n-H_2SO_4 bis p_H 12	gelblich[2]	gut laugenbeständig	unlöslich (rötliche Flocken)	In saurer Lösung teilweise Oxydation des Dithizons
VI.	$Hg^{\cdot\cdot}$	12 n-H_2SO_4 bis 8 n-NaOH	orange[3]	0,1 n-H_2SO_4 bis 3 n-NaOH	violett	
	$Tl^{\cdot\cdot\cdot}$	p_H 3 bis 4	gelbrot	—	—	Teilweise Oxydation des Dithizons

[1] Soweit Gold reagiert, bildet offenbar nur $Au^{\cdot}$ einen Komplex. Erforderliche Mengen $Au^{\cdot}$ werden daher durch Reduktion des $Au^{\cdot\cdot\cdot}$ mit Dithizon gebildet.

[2] Neben zum großen Teil unlöslichen bräunlichen Flocken. Bei der mit $AuCl_3$ ausgeführten Reaktion tritt offenbar zunächst Reduktion zu $Au^{\cdot}$ ein, das sich mit dem Dithizon umsetzt.

[3] Beim intensiven Durchmischen mit wäßriger NaOH-Lösung tritt vorübergehend die violette Enolverbindung auf; bei Entmischung bildet sich die gelbe Ketoverbindung zurück.

Für die analytische Praxis ist zu berücksichtigen, daß die Beständigkeit der komplexen Dithizonate in Gegenwart eines *Überschusses* an Dithizon oder an dem reagierenden Kation nicht unbeträchtlich *erhöht* werden kann.

Bei den einwertigen Ionen (Tabelle I) erweitert sich der Beständigkeitsbereich der Dithizonate vom $Cu^{\cdot}$ zum $Ag^{\cdot}$ und wird beim Au wieder kleiner. Offenbar ist die Raumerfüllung beim Ag gerade am günstigsten. Bei den zweiwertigen Ionen nimmt die Stabilität der Ketoverbindungen in der Reihe vom $Zn^{\cdot\cdot}$ über $Cd^{\cdot\cdot}$ zum $Hg^{\cdot\cdot}$, also mit steigendem Ionenradius, zu. Die Farbe der Lösungen der Ketoverbindungen ändert sich bei den Dithizonaten der einwertigen Metalle mit steigendem Ionenradius von braun über gelb nach hellgelb, bei den Dithizonaten der zweiwertigen Metalle von purpur über rot nach orange.

Eine Neigung zur Bildung von Enolverbindungen besteht beim $Cu^{\cdot}$ noch nicht, wohl aber beim $Ag^{\cdot}$ und $Au^{\cdot}$, die violett bzw. rot gefärbte, in CCl_4 unlösliche Verbindungen bilden. Bei den zweiwertigen Ionen ist die Tendenz hierzu geringer; nur das größte von ihnen, das Quecksilber, bildet eine violette, in CCl_4 lösliche Verbindung. Es ist bemerkenswert, daß auch dreiwertige Ionen wie $In^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$ reagieren. Der Existenzbereich der Komplexe ist jedoch außerordentlich schmal. $Ga^{\cdot\cdot\cdot}$, das kleinste der dreiwertigen Kationen, reagiert noch nicht.

Tabelle II. Kationen mit 18 + 2 Außenelektronen.

Periode	Kation	Beständigkeitsbereich	Farbe der CCl_4-Lösung	Bemerkungen
IV.	$Ga^{\cdot}$	nicht untersucht	—	Reaktion sehr unwahrscheinlich
	$Ge^{\cdot\cdot}$	—	—	
	$As^{\cdot\cdot\cdot}$	—	—	Keine Reaktion
V.	$In^{\cdot}$	—	—	Keine Reaktion
	$Sn^{\cdot\cdot}$	p_H 6 bis 9	rot	Unbeständig
	$Sb^{\cdot\cdot\cdot}$	—	—	Keine Reaktion
VI.	$Tl^{\cdot}$	p_H 11	rot	Teilweise Reaktion, sehr unbeständig
	$Pb^{\cdot\cdot}$	p_H 7 bis 10	rot	
	$Bi^{\cdot\cdot\cdot}$	p_H 6 bis 8	orange	

Die Komplexverbindungen, die von den großen Ionen mit 18 + 2 Außenelektronen gebildet werden, haben einen durchweg engeren Beständigkeitsbereich als die Komplexe der kleinen Kationen mit Achtzehnerschalen. Bei den Kationen der IV. Periode (Tabelle II) besteht offenbar noch keine Reaktionsfähigkeit. In der V. Periode reagieren $In^{\cdot}$ und $Sn^{\cdot\cdot}$, jedoch nicht das dreiwertige Antimon. In der VI. Periode reagieren $Tl^{\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$ und sogar das dreiwertige Wismut. Zur Bildung

von Enolkomplexen sind diese Kationen offenbar nicht fähig. Die Lösungen in CCl_4 sind rot bis orange gefärbt.

Tabelle III. Kationen der Übergangsmetalle.

Periode	Kation	Zahl der Außenelektronen	Ketoverbindung		Enolverbindung		Bemerkungen
			Beständigkeitsbereich	Farbe der CCl_4-Lösung	Beständigkeitsbereich	Farbe der CCl_4-Lösung	
IV.	Mn^{++}	13	p_H 11	braune Flocken	—	—	Sehr unbeständig
	Fe^{++}	14	p_H 7 bis 8	violettrot	—	—	
	Co^{++}	15	p_H 7 bis 9	violett	nicht untersucht	(unlöslich) in H_2O violett	Enolverbindung sehr unbeständig
	Ni^{++}	16	p_H 9 bis 11,5	braunviolett	nicht untersucht	(unlöslich) in H_2O grünlich	Enolverbindung sehr unbeständig
	Cu^{++}	17	1 n-H_2SO_4 bis p_H 11	violett	0,1 bis 2 n-NaOH	braungelb	Bei Enolverbindung: 2 n-NaOH teilweise Abscheidung dunkler Flocken
V.	Pd^{++}	16	10 n-H_2SO_4 bis 10 n-NaOH	bräunlichgrün	nicht untersucht	dunkelviolette Flocken (in NaOH löslich)	
VI.	Pt^{++}	16	gut säure- und laugenbeständig	unlöslich (H_2O violett)	?	?	Enolverbindung scheint nicht zu bestehen

Die zweiwertigen Übergangs-Ionen (Tabelle III) reagieren in der IV. Periode bei einer Anzahl von 13 bis 17 Außenelektronen. Sehr deutlich ergibt sich eine Erweiterung des Beständigkeitsbereiches der Dithizonate mit steigender Zahl der Außenelektronen des komplexbildenden Kations. Die Manganverbindung ist auch bei dem günstigsten p_H-Wert 11 immerhin noch so wenig beständig, daß früher an ihrer Existenz [ebenso wie an der Existenz der Fe(II)-Verbindung] überhaupt gezweifelt wurde (vgl. *H. Fischer, W. Weyl*[1]). Die Beständigkeit scheint außerdem bei

[1] *H. Fischer* und *W. Weyl*, Mikrochem. **14**, 42 (1935): Die Absorptionsspektren der Metallkomplexe des Dithizons und ihre analytische Bedeutung.

den Verbindungen der Metalle der höheren Perioden, von denen bisher nur die des $Pd^{\cdot\cdot}$ in der V. und $Pt^{\cdot\cdot}$ in der VI. Gruppe untersucht wurden, noch zuzunehmen. Die vierwertigen Kationen der Platinmetalle reagieren nicht.

Ein Zusammenhang zwischen Zahl der Außenelektronen und Färbung der CCl_4-Lösungen prägt sich nicht deutlich aus. Die Dithizonate der Kationen der IV. Periode (die sich im Ionenradius nur wenig unterscheiden) ergeben in CCl_4 mehr oder weniger violett getönte Lösungen. Bemerkenswert ist der grünliche Farbton der Lösung des Palladiumdithizonates (Keto), der von der Färbung aller übrigen Dithizonatlösungen abweicht.

Enolverbindungen nach Art der entsprechenden Komplexe einiger Kationen mit 18 Außenelektronen (vgl. Tabelle I) ergeben $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Pd^{\cdot\cdot}$. Möglicherweise werden die in alkalisch *wäßriger* Lösung existenzfähigen Dithizonkomplexe einiger Vertreter der Übergangs-Ionen, die bisher nicht genauer untersucht wurden, ebenfalls Dithizon in der Enolform enthalten. In der IV. Periode reagieren in alkalisch *wäßriger* Lösung $Co^{\cdot\cdot}$ und $Ni^{\cdot\cdot}$, jedoch *nicht* mehr $Cu^{\cdot\cdot}$. Außerdem verhalten sich $Pd^{\cdot\cdot}$ und $Pt^{\cdot\cdot}$ (letzteres überdies sogar in *saurer* Lösung) wie $Co^{\cdot\cdot}$ und $Ni^{\cdot\cdot}$. Die Beständigkeit der Färbungen dieser Komplexe in alkalischer Lösung ist beim Kobalt (violett) sehr gering, sie nimmt zu beim Nickel (grün), weiter beim Palladium (blauviolett) und ist besonders groß beim zweiwertigen Platin (rotviolett).

Zusammenfassend ist also zu sagen, daß in den Beziehungen zwischen Zahl und Anordnung der Außenelektronen der reagierenden Kationen und der Existenzfähigkeit und Beständigkeit der komplexen Dithizonate (und wahrscheinlich auch anderer Eigenschaften) durchaus gewisse Regelmäßigkeiten wahrzunehmen sind. Für den forschenden Analytiker sind diese Verhältnisse zweifellos von besonderem Interesse, da ihre Kenntnis ihm eine wenigstens qualitative Voraussage des Verhaltens mancher Kationen unter bestimmten Reaktionsbedingungen erlauben kann.

Reaktionsfähigkeit des Diphenylcarbazons.

In diesem Zusammenhang erschien es interessant, einmal in ganz entsprechender Weise die Beständigkeitsbereiche der Metallkomplexe des *Diphenylcarbazons* zu untersuchen. Das Diphenylcarbazon unterscheidet sich vom Dithizon nur dadurch, daß es an Stelle des Schwefels ein Sauerstoffatom enthält. Durch die Arbeiten von *Cazeneuve*[1] ist bekannt, daß auch das Diphenylcarbazon gefärbte Komplexverbindungen mit Schwermetallen ergibt. In Tetrachlorkohlenstoff sind diese Komplexe

[1] *P. Cazeneuve*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **130**, 1478 (1900): Über die Metallverbindungen des Diphenylcarbazons. Bull. Soc. chim. France (3), **23**, 769 (1900): Über die färbenden Eigenschaften des Diphenylcarbazons.

nicht löslich; wohl aber lösen sie sich in dem polaren Chloroform. In Wasser sind sie praktisch unlöslich.

Die Untersuchungen wurden daher in ganz entsprechender Weise mit der Lösung einer dem Dithizon (vgl. oben) äquivalenten Menge von Diphenylcarbazon (in $CHCl_3$) durchgeführt. Da die stöchiometrische Zusammensetzung der Verbindungen des Diphenylcarbazons (mit Ausnahme der Hg-Verbindung) unbekannt war, mußte darauf verzichtet werden, äquimolare Mengen Metall und Reagens anzuwenden. Die Versuche wurden mit den gleichen Mengen Metall ausgeführt wie bei den Untersuchungen an den Dithizonaten. Sie ergaben ein im Prinzip ganz ähnliches Bild wie beim Dithizon. Unter Komplexbildung reagieren wieder nur Metallkationen mit 18 und 18 + 2 Außenelektronen und die Kationen der Übergangsmetalle. Bemerkenswert ist, daß es offenbar nur *einen* Verbindungstyp der Komplexe gibt. Es steht nicht fest, ob es sich um den Enol- oder den Ketotyp handelt.[1]

Tabelle IV zeigt die Reaktionsfähigkeit der Kationen mit 18 Außenelektronen und den Beständigkeitsbereich der Komplexe (der natürlich auch hier durch Anwendung eines Überschusses an einem reagierenden Partner noch etwas erweitert werden könnte).

Tabelle IV. Kationen mit 18 Außenelektronen.

Periode	Kation	Beständigkeitsbereich	Farbe der $CHCl_3$-Lösung	Bemerkungen
IV.	$Cu^{\cdot}$	p_H 5 bis 10	rotviolett	Unsicher, ob nicht zugleich Reaktion von Cu
	$Zn^{\cdot\cdot}$	p_H 9	violettrot	Unbeständig
	$Ga^{\cdot\cdot\cdot}$	—	—	Keine Reaktion
V.	$Ag^{\cdot}$	p_H 10 bis 11	violett	Sehr unbeständig
	$Cd^{\cdot\cdot}$	p_H 10 bis 11	rotviolett	
	$In^{\cdot\cdot\cdot}$	—	—	Keine Reaktion
VI.	$Au^{\cdot}$	—	—	Keine Reaktion
	$Hg^{\cdot\cdot}$	p_H 5 bis 7	blauviolett	
	$Tl^{\cdot\cdot\cdot}$	—	—	Keine Reaktion

Vergleicht man die Beständigkeitsbereiche mit denen der entsprechenden Dithizonate, so findet man, daß sie *viel enger* sind. Die Verbindungen zersetzen sich zum großen Teil sehr rasch. Dies gilt vor allem von den Komplexen der einwertigen Kationen. Ebenso wie bei den Dithizonaten erweitert sich bei den zweiwertigen Kationen der Beständigkeitsbereich von Zink über Cadmium zum Quecksilber. Drei-

[1] Eine Analyse der Hg(II)-Verbindung ergab, daß 1 Hg sich mit 2 Diphenylcarbazonresten verbindet. Dies entspricht der Ketoverbindung des Dithizons.

wertige Kationen reagieren überhaupt nicht (beim Dithizon $In^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$). Die Lösungen der Komplexe unterscheiden sich in den Färbungen viel weniger voneinander als die Lösungen der Dithizonate.

Tabelle V. Kationen mit 18 + 2 Außenelektronen.

Periode	Kation	Beständigkeitsbereich	Farbe der $CHCl_3$-Lösung	Bemerkungen
IV.	$Ga^{\cdot}$	nicht untersucht	—	$Ga^{\cdot}$ ist sehr unbeständig
	$Ge^{\cdot\cdot}$	nicht untersucht	—	$Ge^{\cdot\cdot}$ ist sehr unbeständig
	$As^{\cdot\cdot\cdot}$	—	—	Keine Reaktion
V.	$In^{\cdot}$	—	—	Keine Reaktion
	$Sn^{\cdot\cdot}$	p_H 9 bis 10	rotviolett	Sehr unbeständig
	$Sb^{\cdot\cdot\cdot}$	—	—	Keine Reaktion
VI.	$Tl^{\cdot}$	—	—	Keine Reaktion
	$Pb^{\cdot\cdot}$	p_H 10	violettrot	
	$Bi^{\cdot\cdot\cdot}$	p_H 10	violett	Reagiert nur teilweise, sehr unbeständig

Der Beständigkeitsbereich der Komplexe, die von den Kationen mit 18 + 2 Außenelektronen gebildet werden (Tabelle V), ist noch bedeutend kleiner als der der Dithizonate. Außerdem reagiert Tl nicht.

Tabelle VI. Kationen der Übergangsmetalle.

Periode	Zahl der Außenelektronen	Kation	Beständigkeitsbereich	Farbe der $CHCl_3$-Lösung	Bemerkungen
IV.	13	$Mn^{\cdot\cdot}$	p_H 11	violett	Sehr unbeständig
	14	$Fe^{\cdot\cdot}$	p_H 9	rotviolett	Sehr unbeständig
	15	$Co^{\cdot\cdot}$	p_H 10 bis 12	violett	
	16	$Ni^{\cdot\cdot}$	p_H 10 bis 11	rotviolett	Sehr unbeständig
	17	$Cu^{\cdot\cdot}$	p_H 6 bis 12	violettrot	Sehr unbeständig
V.	16	$Pd^{\cdot\cdot}$	p_H 7 bis 8	violett (schwarze Flocken)	Unbeständig
VI.	16	$Pt^{\cdot\cdot}$	p_H 10	violett	Teilweise Reaktion, sehr unbeständig

Zwar reagieren auch die gleichen Kationen aus der Gruppe der Übergangsmetalle mit dem Diphenylcarbazon (Tabelle VI). Die Komplexe sind aber zum großen Teil viel unbeständiger als die Dithizonate und entstehen nur in einem sehr engen p_H-Bereich.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß Diphenylcarbazon grundsätzlich mit den gleichen Gruppen von Metallen reagiert wie Dithizon. Der Reaktionsbereich der einzelnen Reaktionen ist jedoch viel schmaler:

die Unterschiede in den Färbungen der Lösungen in Chloroform sind viel weniger charakteristisch. Von den dreiwertigen Ionen reagiert nur noch $Bi^{\cdots}$, jedoch unter Bildung eines sehr unbeständigen Komplexes. Die Komplexe der Übergangsmetalle sind sämtlich viel unbeständiger als die entsprechenden Dithizonkomplexe.

Reaktionsfähigkeit des α-Nitroso-β-Naphthols.

Das α-Nitroso-β-Naphthol wird bekanntlich zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung des Kobalts, vor allem in Gegenwart von Nickel (*Ilinski* und *v. Knorre*[1]) verwendet. Daneben dient auch der mit Eisen (III) gebildete Komplex, der ähnlich dem Kobaltkomplex in Wasser praktisch unlöslich ist, zur quantitativen Bestimmung. *Feigl* und *Stern*[2] fanden, daß in der analytisch verwendeten Kobaltfällung das Kobalt nicht in zweiwertiger, sondern in dreiwertiger Form vorliegt. Über eine Reaktionsfähigkeit anderer Kationen ist bisher wenig bekannt geworden. Schon *Ilinski* und *v. Knorre* fanden, daß auch Kupfer (II), Uran und Palladium schwer lösliche Fällungen ergeben, machten aber von diesen Reaktionen analytisch keinen Gebrauch. Die vorliegende Arbeit hatte den Zweck, im Vergleich zu den bereits beim Dithizon und Diphenylcarbazon angestellten Betrachtungen planmäßig die Reaktionsfähigkeit der Kationen mit 18, sowie 18 + 2 Außenelektronen, sowie der Kationen der Übergangsmetalle zu untersuchen. Bei näherem Studium der Reaktionsfähigkeit des α-Nitroso-β-Naphthols wurde beobachtet, daß diese Reaktionen der Metalle auch nach Art der Dithizonreaktion, d. h. also auf dem Wege der Extraktion mit dem in einem organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel gelösten Reagens, durchgeführt werden können. Es wurde daher für die Versuche diese Reaktionsart gewählt, die damit den unmittelbaren Vergleich mit den früher erörterten Reaktionen erlaubt.

α-Nitroso-β-Naphthol löst sich mit hellgelber Farbe in Chloroform. Mit einer Lösung, die 20 mg Reagens im Liter enthielt, konnte nun die Reaktionsfähigkeit in verschiedenen p_H-Bereichen in der gleichen Weise untersucht werden wie im Falle des Dithizons (vgl. S. 40). Für die Umsetzungen wurden 10 ccm Reagenslösung und 10 ccm wäßrige Lösung des zu untersuchenden Kations verwendet. Die Konzentration wurde zunächst dem Reagens annähernd äquimolar gehalten. Im Falle einer (durch Farbänderung kenntlichen) Reaktion wurde ein geringer Überschuß des Kations verwendet (daran erkennbar, daß in der Chloroformlösung keine Farbänderung mehr auftrat).

---

[1] *M. Ilinski* und *G. v. Knorre*, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 699 (1885): Über eine neue Trennung von Nickel und Kobalt.

[2] *F. Feigl* und *A. Stern*, Z. analyt. Chem. **60**, 31 (1921): Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen in der qualitativen Analyse.

Die Versuche (Tabelle VII und VIII) ergaben, daß die reagierenden Metalle wieder zu den gleichen Gruppen gehören, die auch mit Dithizon und Diphenylcarbazon reagieren, und daß darüber hinaus Metalle anderer Gruppen des periodischen Systems offenbar nicht zu einer Umsetzung dieser Art befähigt sind.

Tabelle VII. Kationen mit 18 Außenelektronen.

Periode	Kation	Beständigkeitsbereich	Farbe der $CHCl_3$-Lösung	Bemerkungen
IV.	$Cu^{\cdot}$	?	?	
	$Zn^{\cdot\cdot}$	—	—	Keine Reaktion
	$Ga^{\cdot\cdot\cdot}$	—	—	Keine Reaktion
V.	$Ag^{\cdot}$	—	—	Keine Reaktion
	$Cd^{\cdot\cdot}$	p_H 10	gelbgrünlich	Schwache Reaktion
	$In^{\cdot\cdot\cdot}$	—	—	Keine Reaktion
VI.	$Au^{\cdot}$	—	—	Keine Reaktion
	$Hg^{\cdot\cdot}$	p_H 8	dunkelgelb	Schwache Reaktion
	$Tl^{\cdot\cdot\cdot}$	—	—	Keine Reaktion

Die Zahl der reagierenden Metalle ist viel geringer als beim Dithizon oder Diphenylcarbazon. Nur Cadmium und Quecksilber setzen sich um, wobei die Reaktion offenbar unvollständig ist.

Die Kationen mit 18 + 2 Außenelektronen ergaben überhaupt kein Reaktionsvermögen.

Tabelle VIII zeigt die Reaktionen der zu den Übergangsmetallen gehörigen Kationen.

Tabelle VIII. Kationen der Übergangsmetalle.

Periode	Zahl der Außenelektronen	Kation	Beständigkeitsbereich	Farbe der $CHCl_3$-Lösung	Bemerkungen
IV.	13	$Mn^{\cdot\cdot}$	p_H 9 bis 11	bräunliche Flocken	Reagiert nur teilweise
	14	$Fe^{\cdot\cdot}$	p_H 8 bis 9	grün	
	15	$Co^{\cdot\cdot}$	p_H 7 bis 9	bräunlichrot	
	16	$Ni^{\cdot\cdot}$	p_H 10 bis 11	grünlichgelb	Reagiert nur teilweise
	17	$Cu^{\cdot\cdot}$	p_H 7 bis 12	bräunlichrot	
V.	16	$Pd^{\cdot\cdot}$	p_H 7 bis 8	bräunliche Flocken	
VI.	16	$Pt^{\cdot\cdot}$	?	?	

Wie sich aus der Tabelle ergibt, reagieren sämtliche angeführten zweiwertigen Kationen der Übergangsmetalle (mit Ausnahme des zweiwertigen Platins). Auch hier ergibt sich wieder eine eigenartige Stabili-

sierung des Kobaltkomplexes, der, wenn einmal gebildet, selbst durch starke Säuren und Laugen nicht zersetzt wird. Ähnlich, jedoch weniger stark ausgeprägt, ist auch das Verhalten des Eisen(II)-komplexes. Es handelt sich hierbei vielleicht um irgendeine noch ungeklärte innere Umlagerung (vielleicht zu dem Komplex der *dreiwertigen* Metalle).

Durch chemische Analyse konnte ermittelt werden, daß in dem durch Extraktion gebildeten Komplex das Verbindungsverhältnis Kobalt zu α-Nitroso-β-Naphthol 1:3 beträgt.

Es handelt sich also bei dem mit Chloroform extrahierten Komplex offenbar um die bekannte Verbindung, die zur gravimetrischen Bestimmung dient und die in wäßriger Lösung bereits bei einem merklich tiefer liegenden p_H-Wert als Niederschlag entsteht. Außer der Verbindung des dreiwertigen Kobalts existieren noch diejenigen des dreiwertigen Eisens, des Urans (als Uranylkomplex) und des Zirkons (als Zirkonoxyverbindung), die sämtlich in $CHCl_3$ unlöslich sind und daher nicht in die vergleichende Betrachtung der geschilderten Art einbezogen werden können. Sowohl $Co^{\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ als auch $(UO_2)^{\cdot\cdot}$ und $(ZrO)^{\cdot\cdot}$ gehören zu der Gruppe der Übergangsmetalle mit unvollständiger äußerer Elektronenschale. $Co^{\cdot\cdot\cdot}$ hat 14 und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 13 Außenelektronen. Denkt man sich das komplexe Uranyl-Ion $(UO_2)^{\cdot\cdot}$ durch Umsetzung von $U^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$ mit $2\,O''$ entstanden, so dürfte man mit einer Aufnahme von vier Elektronen in die Außenschale des gebildeten Uranyl-Ions, d. h. also mit 12 Außenelektronen, rechnen können. Zu der gleichen Elektronenzahl gelangt man auch bei dem Kation $(ZrO)^{\cdot\cdot}$.

Reaktionsfähigkeit des β-Nitroso-α-Naphthols.

Das β-Nitroso-α-Naphthol, das bisher in der Analyse lediglich für den Zirkonnachweis (nach *Bellucci* und *Savoia*[1]) verwendet wurde, reagiert grundsätzlich ähnlich wie sein Isomeres. Immerhin ergeben sich dort, wie weiter unten gezeigt werden soll, einige bemerkenswerte Unterschiede.

Das Reagens löst sich im Chloroform mit gelber Farbe. Für die Umsetzungen konnten bezüglich Konzentration der Reagenslösung und der Volumen- und Mengenverhältnisse die gleichen Bedingungen eingehalten werden wie bei den Versuchen mit α-Nitroso-β-Naphthol. Tabelle IX enthält die Ergebnisse der Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit der Kationen mit 18 Außenelektronen.

Das Reaktionsbild ist an sich das gleiche wie beim α-Nitroso-β-Naphthol, jedoch hat die Quecksilberverbindung einen wesentlich breiteren Beständigkeitsbereich.

[1] *J. Bellucci* und *G. Savoia*, Atti del 1. Congr. Nat. di Chim. pura ed appl. **1923**, 383; durch Chem. Zbl. **1924 I**, 2531: Empfindlicher Nachweis von Zirkon in Gegenwart von Titan.

Tabelle IX. Kationen mit 18 Außenelektronen.

Periode	Kation	Beständigkeitsbereich	Farbe der $CHCl_3$-Lösung	Bemerkungen
IV.	$Cu^{\cdot}$	?	?	
	$Zn^{\cdot\cdot}$	—	—	Keine Reaktion
	$Ga^{\cdot\cdot\cdot}$	—	—	Keine Reaktion
V.	$Ag^{\cdot}$	—	—	Keine Reaktion
	$Cd^{\cdot\cdot}$	p_H 10	bräunlich[1]	Schwache Reaktion
	$In^{\cdot\cdot\cdot}$	—	—	Keine Reaktion
VI.	$Au^{\cdot}$	—	—	Keine Reaktion
	$Hg^{\cdot\cdot}$	p_H 6 bis 9	goldbraun	Deutliche Reaktion
	$Tl^{\cdot\cdot\cdot}$	—	—	Keine Reaktion

Ebenso wie bei der isomeren Verbindung reagiert auch β-Nitroso-α-Naphthol nicht mit den Kationen, die 18 + 2 Außenelektronen besitzen.

Tabelle X enthält Angaben über die Reaktionen der zu den Übergangsmetallen gehörigen Kationen.

Tabelle X. Kationen der Übergangsmetalle.

Periode	Zahl der $^{\cdot\cdot}$ Außenelektronen	Kation	Beständigkeitsbereich	Farbe der $CHCl_3$-Lösung	Bemerkungen
IV.	13	$Mn^{\cdot\cdot}$	p_H 10 bis 11	bräunliche Flocken	Schwache Reaktion
	14	$Fe^{\cdot\cdot}$	p_H 7 bis 9	bräunlichgrün	
	15	$Co^{\cdot\cdot}$	p_H 7 bis 9	rötlichbraun	
	16	$Ni^{\cdot\cdot}$	p_H 7 bis 9	goldbraun	
	17	$Cu^{\cdot\cdot}$	p_H 7 bis 9	braun	
V.	16	$Pd^{\cdot\cdot}$	p_H 7 bis 9	bräunliche Flocken	Teilweise Reaktion
VI.	16	$Pt^{\cdot\cdot}$	?	?	

Auch hier reagieren sämtliche angeführten zweiwertigen Kationen der Übergangsmetalle (mit Ausnahme des zweiwertigen Platins). Die Farben der Lösungen sind etwas tiefer, der Reaktionsbereich ist im allgemeinen etwas weiter, und die Komplexe scheinen stabiler zu sein. Dies gilt besonders vom Nickel, das auch eine stark abweichende Färbung hat. Beim Kobaltkomplex tritt wieder eine deutliche Stabilisierung nach der Bildung auf, die sich in bemerkenswerter Säurebeständigkeit kundtut.

Diskussion der Ergebnisse.

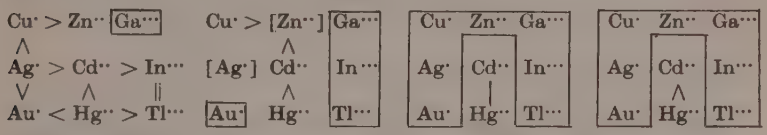
1. *Kationen mit 18 Außenelektronen.* Bei allen vier untersuchten Verbindungstypen zeigen die aus den zweiwertigen Ionen gebildeten

[1] Geringe Flockenbildung.

Komplexe die größte Stabilität, dann folgen die aus den einwertigen entstandenen. Am wenigsten reaktionsfähig und beständig sind die Verbindungen mit den dreiwertigen Kationen. Dies liegt offenbar an der Schwierigkeit der räumlichen Anordnung dreier großer Komplexreste um das dreiwertige Ion.

Diese Verhältnisse werden in der folgenden Übersicht (Tabelle XI) veranschaulicht:

Tabelle XI.



Hierbei bedeuten die Zeichen >, <, = größere, geringere bzw. etwa gleiche Stabilität, die eckigen Klammern Unbeständigkeit, die ausgezogenen Rechtecke schließlich fehlende Reaktionsfähigkeit.

Bei den zweiwertigen Ionen nimmt die Stabilität offenbar mit steigender Ionengröße[1] zu. Bei den Carbazonkomplexen und beim β-Nitroso-α-Naphthol ist der Quecksilberkomplex am stabilsten, beim α-Nitroso-β-Naphthol besteht praktisch kein Unterschied zwischen der — an sich geringen — Stabilität des Quecksilber- und des Cadmiumkomplexes. Der Quecksilberkomplex des β-Nitroso-α-Naphthols hat einen größeren Beständigkeitsbereich als der des isomeren Komplexes. Das — kleinste — Zink-Ion ergibt nur beim Dithizon einen stabilen Komplex, beim Diphenylcarbazon ist er bereits unbeständig, während die Nitrosonaphthole überhaupt nicht mehr reagieren. Cadmium reagiert in allen vier Fällen; die Beständigkeit der Cadmiumkomplexe liegt zwischen der des Quecksilbers und des Zinks, soweit letzterer überhaupt noch besteht.

Die einwertigen Ionen reagieren bei den beiden Nitrosonaphtholen überhaupt nicht. Bei den beiden Carbazonen steigt die Stabilität offenbar

[1] Von *L. Pauling* bzw. *V. M. Goldschmidt* (vgl. *H. G. Grimm* und *H. Wolff*, Handbuch der Physik, herausgegeben von *H. Geiger* und *K. Scheel*, 2. Aufl., Bd. XXIV, 2. Teil, Berlin 1933, S. 933) werden folgende Ionenradien angenommen:

Kation	Ionenradius in Å		Kation	Ionenradius in Å	
	nach *Pauling*	nach *Goldschmidt*		nach *Pauling*	nach *Goldschmidt*
Cu·	0,96	—	Zn··	0,74	0,83
Ag·	1,27	1,13	Cd··	0,97	1,03
Au·	1,37	—	Hg··	1,10	1,12

Die Werte für die Ionenradien der dreiwertigen Metalle sind nicht bekannt.

nicht mehr mit der Ionengröße. Das große Gold-Ion ergibt geringere Beständigkeit als das Silber-Ion, bzw. ist überhaupt nicht mehr reaktionsfähig. Beim Dithizon weist der Silberkomplex noch die größte Stabilität auf, während sie sich beim Diphenylcarbazon auf das kleinere Kupfer(I)-Ion verschiebt. (Das Diphenylcarbazon vermag überhaupt nicht mehr mit den größten Kationen zu reagieren, wie weiter unten gezeigt wird.)

Das dreiwertige Indium- und Thalliumion reagieren nur mit dem Diphenylthiocarbazon, jedoch nicht mehr mit den übrigen Verbindungen. Die Indium- und Thalliumkomplexe des Dithizons sind auch schon recht unbeständig.

2. *Kationen mit 18 + 2 Außenelektronen.* Die Nitrosonaphthole reagieren mit diesen großen Kationen[1] nicht. Bei dem stark polaren Dithizon reagieren noch das sehr große Thallium, ferner Blei und Wismut, wobei wieder das zweiwertige Metall die stabilste Verbindung ergibt (vgl. Tabelle XII).

Tabelle XII.

Diphenylthiocarbazon.	Diphenylcarbazon.
$\boxed{In^{\cdot}}$ $Sn^{\cdot\cdot}$ $\boxed{Sb^{\cdot\cdot\cdot}}$	$\boxed{In^{\cdot}}$ $Sn^{\cdot\cdot}$ $\boxed{Sb^{\cdot\cdot\cdot}}$
$\wedge$	$\vee$
$Tl^{\cdot} < Pb^{\cdot\cdot} > Bi^{\cdot\cdot\cdot}$	$Tl^{\cdot}$ $Pb^{\cdot\cdot} > [Bi^{\cdot\cdot\cdot}]$

Bei dem weniger polaren Diphenylcarbazon ist $Tl^{\cdot}$ schon nicht mehr reaktionsfähig, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ reagiert nur noch teilweise, $Pb^{\cdot\cdot}$ ergibt zwar noch einen etwas stabileren Komplex, dessen Beständigkeitsbereich jedoch kleiner ist als bei dem Bleidithizonat. Das kleinere Zinn(II)-Ion liefert in diesem Falle eine bereits etwas stabilere Verbindung. Ebenso wie bei den einwertigen Ionen mit 18 Außenelektronen zeigt sich auch hier wieder die beim Diphenylcarbazon vorhandene Tendenz einer Beschränkung der Reaktionsfähigkeit auf kleinere Ionen.

3. *Kationen der Übergangsmetalle.* Allen vier Verbindungstypen ist gemeinsam, daß die verhältnismäßig kleinen[2] Kationen dieser Gruppe in einem

[1] *L. Pauling* bzw. *V. M. Goldschmidt* (vgl. *H. G. Grimm* und *H. Wolff*, Handbuch der Physik, herausgegeben von *H. Geiger* und *K. Scheel*, 2. Aufl., Bd. XXIV, 2. Teil, Berlin 1933, S. 933) geben folgende Ionenradien an:

Kation	Ionenradius in Å	
	nach *Pauling*	nach *Goldschmidt*
$Tl^{\cdot}$	1,44	1,49
$Pb^{\cdot\cdot}$	1,21	1,32
$Bi^{\cdot\cdot\cdot}$	—	1,1

[2] Die Ionenradien der Kationen der Eisengruppe (einschließlich $Mn^{\cdot\cdot}$) liegen nach *Pauling* bzw. *Goldschmidt* (vgl. *H. G. Grimm* und *H. Wolff*, Handbuch der Physik, herausgegeben von *H. Geiger* und *K. Scheel*, 2. Aufl., Bd. XXIV, 2. Teil, Berlin 1933, S. 933) zwischen 0,7 und 0,9; $Cu^{\cdot\cdot}$ hat nach *Pauling* den Radius 1,01.

bestimmten Bereich sämtlich mit ihnen reagieren. Der Reaktionsbereich der Kationen der IV. Periode des periodischen Systems erweitert sich vom $Mn^{\cdot\cdot}$ bis zum $Cu^{\cdot\cdot}$ (mit wachsender Zahl der Außenelektronen) deutlich. Die Stabilität (vgl. Tabelle XIII und XIV) steigt dabei deutlich von $Mn^{\cdot\cdot}$ zum $Fe^{\cdot\cdot}$, etwas weniger scharf weiter zum $Co^{\cdot\cdot}$. In der Reihe zwischen $Co^{\cdot\cdot}$ und $Ni^{\cdot\cdot}$ besteht in der Stabilität meist Gleichheit oder $Co^{\cdot\cdot}$ ergibt sogar einen etwas größeren Bereich. Beim $Cu^{\cdot\cdot}$ tritt dann wieder eine deutliche Erweiterung des Stabilitätsbereiches auf.

Tabelle XIII.

$[Mn^{\cdot\cdot}] < Fe^{\cdot\cdot} < Co^{\cdot\cdot} = Ni^{\cdot\cdot} < Cu^{\cdot\cdot}$	$[Mn^{\cdot\cdot}] < [Fe^{\cdot\cdot}] < [Co^{\cdot\cdot}] = [Ni^{\cdot\cdot}] < [Cu^{\cdot\cdot}]$
$\wedge$	
$Pd^{\cdot\cdot}$	$Pd^{\cdot\cdot}$
$\wedge$	$\vee$
$Pt^{\cdot\cdot}$	$[Pt^{\cdot\cdot}]$
Diphenylthiocarbazon.	Diphenylcarbazon.

Tabelle XIV.

$[Mn^{\cdot\cdot}] < Fe^{\cdot\cdot} < Co^{\cdot\cdot} > Ni^{\cdot\cdot} < Co^{\cdot\cdot}$	$[Mn^{\cdot\cdot}] < Fe^{\cdot\cdot} = Co^{\cdot\cdot} = Ni^{\cdot\cdot} < Cu^{\cdot\cdot}$
$\parallel$	$\wedge$
$Pd^{\cdot\cdot}$	$Pd^{\cdot\cdot}$
$[Pt^{\cdot\cdot}]$	$\boxed{Pt^{\cdot\cdot}}$
α-Nitroso-β-Naphthol.	β-Nitroso-α-Naphthol.

Stets reagiert auch das mit dem Nickel-Ion in der Zahl der Außenelektronen übereinstimmende größere Palladium-Ion. Ob der Palladiumkomplex der stabilere ist, hängt offenbar davon ab, ob bei dem betreffenden Reagens Tendenz zur Bildung besonders beständiger Komplexe mit großen Kationen vorhanden ist. Beim Dithizon ist diese Tendenz ausgeprägt; der Reaktionsbereich des Palladiums ist daher weit größer als der des Nickels, und das noch größere Platin(II)-Ion ist sogar dem Palladium noch überlegen. Beim Diphenylcarbazon ist, wie wir bereits mehrmals feststellen konnten, diese Tendenz nicht vorhanden; daher ist der Palladiumkomplex weniger beständig. Auch bei den Nitrosonaphtholen wiederholt sich das Bild ungefähr. Das β-Nitroso-α-Naphthol, das auch mit dem Quecksilber(II)-Ion einen beständigeren Komplex liefert, bildet auch einen im Vergleich zum Nickelkomplex beständigeren Palladiumkomplex, während die beiden Komplexe der isomeren Verbindung annähernd gleich beständig sind. Die Verbindungen mit Pt(II) sind in beiden Fällen instabil.

Diphenylthiocarbazon ergibt im ganzen wesentlich beständigere Komplexe als Diphenylcarbazon. Die $>C=S$-Gruppe wirkt hier erheblich stärker stabilisierend als die $>C=O$-Gruppe. Die β-Nitroso-α-Naphtholkomplexe sind deutlich beständiger als die Komplexe der isomeren Verbindung.

Bei dem quantitativen Vergleich der Reaktionsfähigkeit mußte, wie erwähnt, das Verhalten einiger dreiwertiger Übergangs-Ionen, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Co^{\cdot\cdot\cdot}$, sowie der Kationen $(ZrO)^{\cdot\cdot}$ und $(UO_2)^{\cdot\cdot}$, die mit den Nitrosonaphtholen reagieren, unberücksichtigt bleiben. Die beiden Carbazone reagieren mit diesen Ionen nicht. Bei den relativ kleineren Nitrosonaphtholen ist offenbar eine Anordnung von drei Molekülen um das dreiwertige Eisen oder Kobalt ohne weiteres möglich und liefert sehr stabile Verbindungen. Bemerkenswert ist die Reaktionsfähigkeit der beiden Kationen $(ZrO)^{\cdot\cdot}$ und $(UO_2)^{\cdot\cdot}$ mit zwölf Außenelektronen, die beständige Verbindungen ergeben. Das einer niederen Periode angehörende Mangan-Ion (mit 13 Außenelektronen) liefert vergleichsweise noch sehr instabile Komplexe.

Die Betrachtung lehrt, daß, wie zu erwarten war, sich bei den untersuchten organischen Reagenzien bezüglich Reaktionsfähigkeit und Reaktionsbereich offenbar gewisse Gesetzmäßigkeiten ergeben. Ihre genauere Kenntnis würde uns zweifellos instandsetzen, aus dem chemischen Verhalten gewisser Kationen Schlüsse auf die Reaktionsfähigkeit anderer zu ziehen. Eine derartige Möglichkeit würde die weitere Forschung zur Auffindung brauchbarer analytischer Reagenzien und Reaktionseinstellungen erleichtern und anregen können. Aus den Ergebnissen der oben durchgeführten Untersuchungen dürfen wir wohl ermutigende Ansätze für solche Möglichkeiten entnehmen. Selbstverständlich lassen sich die bis jetzt an wenigen Beispielen gewonnenen Erkenntnisse noch keinesfalls verallgemeinern. Zu diesem Zwecke bedarf es noch viel umfassenderer Untersuchungen.

Immerhin ist nicht nur bei den untersuchten Beispielen, sondern auch bei manchen anderen Reaktionen ähnlicher Art bereits ohne genaue Untersuchung die Tendenz zu erkennen, daß die Reaktionsprodukte entweder beim Einbau der größeren oder der kleineren Kationen besonders stabil sind, woraus sich unter Umständen weiter schließen läßt, ob z. B. die großen Kationen mit $18 + 2$ Außenelektronen reagieren oder nicht, ob die Elemente der höheren Perioden beständigere Komplexe ergeben oder nicht, ob dreiwertige Kationen reagieren können usw. So besteht offenbar bei dem bekannten Reagens o-Oxychinolin die Neigung zur Bildung besonders stabiler Komplexe mit kleinen Kationen, während anderseits z. B. beim Thionalid gerade die großen Kationen (einschließlich der mit $18 + 2$ Außenelektronen) die besonders beständigen Komplexe ergeben. Es ist ohne Zweifel eine lohnende Aufgabe für den forschenden Analytiker, die bisher vorhandenen Erfahrungstatsachen nach solchen Gesichtspunkten zu betrachten und unser Wissen auf diesem Gebiete durch planmäßige Untersuchungen zu bereichern.

Zusammenfassung.

1. Es wurde untersucht, wie sich die Reaktionsfähigkeit von Metallen mit Diphenylthiocarbazon (Dithizon) bei Umsetzung der Metallsalzlösungen mit dem in Tetrachlorkohlenstoff gelösten Reagens auf verschiedene Gruppen von Kationen mit gleichartiger Elektronenkonfiguration verteilt. Bei den entstandenen Metallkomplexen wurde der p_H-Bereich der Beständigkeit ermittelt.

2. Entsprechende Untersuchungen wurden über die Umsetzung von Metallen mit Diphenylcarbazon (gelöst in Chloroform) durchgeführt.

3. Es wurde gefunden, daß sich Reaktionen von α-Nitroso-β-Naphthol und β-Nitroso-α-Naphthol mit Schwermetallkationen in der gleichen Weise wie die Reaktionen des Dithizons durchführen lassen, wenn das betreffende Reagens in Chloroform gelöst wird.

4. Es wurde ebenso wie beim Dithizon untersucht, wie sich die Reaktionsfähigkeit von Metallen mit den beiden Nitrosonaphtholen auf verschiedene Gruppen von Kationen mit gleichartiger Elektronenkonfiguration verteilt. Bei den entstandenen Metallkomplexen wurde der p_H-Bereich der Beständigkeit ermittelt.

5. Bei einer vergleichenden Betrachtung der gewonnenen Ergebnisse offenbarten sich deutliche Zusammenhänge zwischen Reaktionsfähigkeit der Kationen bzw. Beständigkeit der Komplexe und Elektronenkonfiguration der reagierenden Kationen. Die Neigung zur Bildung beständiger Komplexe ist am ausgeprägtesten bei den Kationen der Übergangsmetalle mit unvollständiger Elektronenschale; es schließt sich dann die Gruppe der Kationen mit 18 Außenelektronen an. Wesentlich beschränkter ist die Reaktionsfähigkeit der Kationen mit 18 + 2 Außenelektronen sowie der p_H-Bereich, in dem sie sich umsetzen.

Summary (*L*).

1. The reactivity of metals as regards diphenylthiocarbazone (dithizon) has been studied, the metal salt solution being treated with the tetrachloride of carbon reagent solution. Different cation groups having an equal electronic configuration have been investigated. The p_H values between which the metal complex compounds are stable have been determined.

2. The corresponding researches with diphenylcarbazone were accomplished, the reagent being dissolved in chloroform.

3. It has been found that α-nitroso-β-naphtol and β-nitroso-α-naphtol react with heavy metals in the same way as dithizon, when the reagent is dissolved in chloroform.

4. The reactivity of metals with both nitrosonaphtoles has been studied in the same way as with dithizon, chosing cation groups having an electronic configuration of the same kind. The p_H values between which the metal complex compounds are stable have been fixed.

5. The results thus obtained show quite clearly the relationship between the reactivity of cations respectively the stability of the complex compounds and the electronic configuration of the reacting cations. The tendency to

build stable complexes predominates with transition metals having uncomplete electronic shells; it fellows the cation group having 18 electrons in their outer shell. The reactivity of cations with 18 + 2 outer shell electrons becomes much smaller, and the p_H interval of reaction decreases in the same way.

Résumé (*W*).

1° L'auteur fait une étude du pouvoir réactionnel avec la diphénylthiocarbazone (dithizone), au cours des réactions entre solution de sels métalliques et solution du réactif, dans le tétrachlorure de carbone; l'étude a porté sur divers groupes de cations de configuration électronique analogue. Les p_H limites de stabilité des complexes métalliques ont été déterminés.

2° Des essais parallèles ont été effectués avec la diphénylcarbazone (en solution dans le chloroforme) et les sels métalliques.

3° Il a été trouvé que les réactions de l'α-nitroso-β-naphtol et du β-nitroso-α-naphtol avec les cations des métaux lourds peuvent être conduites de la même façon que celle de la dithizone, à condition que les deux réactifs soient dissous dans le chloroforme.

4° Une étude du pouvoir réactionnel des métaux vis-à-vis des deux nitrosonaphtols a été faite, comme dans le cas de la dithizone, sur divers groupes de cations présentant des analogies de configuration électronique.

5° D'une vue d'ensemble de tous les résultats obtenus, il ressort nettement qu'il existe une relation entre le pouvoir réactionnel des cations, la stabilité des complexes et les configurations électroniques des cations réagissants. La propension à la formation de complexes stables est la plus marquée chez les cations des éléments de transition dont les orbites électroniques ne sont pas complètes; il faut y adjoindre le groupe des cations à 18 électrons périphériques. Le pouvoir réactionnel des cations à 18 + 2 électrons périphériques est notablement moins grand, de même que le domaine du p_H dans lequel se forment les complexes.

Department of Chemistry, Queens College, Flushing, New York.

Qualitative Mikroanalyse organischer Substanzen.

Von

Frank Schneider.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 16. März 1941.)

Qualitativen mikrochemischen Methoden zur Identifizierung organischer Verbindungen ist bisher noch nicht die Aufmerksamkeit entgegengebracht worden, die sie zufolge der großen Vorteile an Zeit- und Materialersparnis verdienen.

Obwohl einzelne organisch-mikrochemische Methoden der Identifizierung sowie der Bestimmung von physikalischen Konstanten schon seit langem bekannt sind, scheint ein systematischer qualitativer Analysengang zuerst auf einer Tagung der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft in Rochester im September 1937 vom Autor vorgebracht worden zu sein. Im folgenden soll über dieses Schema, das in der Zwischenzeit weiter ausgebaut worden ist, berichtet werden.

Meistens können organische Verbindungen nicht analog anorganischen identifiziert werden, da organische Reaktionen in der Regel nicht mit der Geschwindigkeit und Vollständigkeit von Ionenreaktionen verlaufen. Einfache Trennungsverfahren, wie sie in der anorganischen Analyse verwendet werden, sind infolge der unverhältnismäßig größeren Zahl bisher bekannter organischer Verbindungen nicht möglich. Außerdem ist hier das Problem infolge der zahlreichen Homologen organischer Verbindungen sehr erschwert.

Eine Untersuchung, ob bestehende mikroanalytische Einzelverfahren für Zwecke der qualitativen organischen Analyse anwendbar seien, ergab, daß damit meistens zu große Nachteile verbunden waren. Fällungsreaktionen spezifischer Reagenzien sind meistens nicht eindeutig für eine bestimmte organische Verbindung, da deren Homologe meistens auch auf das Reagens ansprechen. Außerdem wirkt hier auch die zu geringe Reaktionsgeschwindigkeit organischer Verbindungen im allgemeinen nachteilig.

Identifizierung durch Kristallform und optische Eigenschaften der

Kristalle ist auch wegen der zu geringen Unterschiede dieser Eigenschaften bei den einzelnen Gliedern einer homologen Reihe unzulänglich; außerdem sind die optischen Eigenschaften nur einer verhältnismäßig geringen Zahl der bekannten organischen Verbindungen bestimmt, klassifiziert und in der Literatur beschrieben worden. Physikalische Konstanten allein können selten eine Verbindung eindeutig identifizieren, da die Grenzen ihrer Bestimmungsgenauigkeit oft so weit sind, daß mehrere Verbindungen innerhalb ihres Bereiches fallen können. So ist z. B. ein Schmelzpunkt in der Literatur oft mit einer Unsicherheit von zwei oder mehr Graden angegeben. Auch sind Schmelzpunktsangaben nicht immer absolut identisch; man kann in der Literatur nicht selten sechs oder sieben verschiedene Schmelzpunkte für eine bestimmte Verbindung angeführt finden, oft vielleicht infolge von Polymorphismus, eine Erscheinung, die öfter vorkommen dürfte, als allgemein angenommen wird. Farb- und Tüpfelreaktionen sind wegen zu geringer Eindeutigkeit vielfach unbefriedigend. Dazu sind Farbreaktionen einer Anzahl von Verbindungen mit einem einzigen Reagens oft als „lichtgrün", „blaugrün", „gelbgrün" usw. bezeichnet, was vom Analytiker naturgemäß die Fähigkeit einer äußerst scharfen Unterscheidung von Farbnuancen oder die Ausarbeitung einer entsprechenden Vergleichsfarbentafel erfordert. Bekanntlich aber können leichte Ungleichheiten spezifischer Reaktionsbedingungen auch eine verschiedene Farbnuancierung zur Folge haben.

Diese Unsicherheiten haben den Versuch ratsam erscheinen lassen, eine Methodik, wie die von *Mulliken* und *Huntress*[1] oder *Kamm*[2] oder *Shriner* und *Fuson*,[3] für ganz kleine Substanzmengen umzuarbeiten. Diese Arbeit wurde anfangs 1937 begonnen und hat sich bisher so weit entwickelt, wie im folgenden berichtet. Die wichtigste Frage war zunächst die Entscheidung hinsichtlich der zu wählenden Substanzmenge. Für die qualitative anorganische Analyse kommt man im allgemeinen mit einer recht kleinen Substanzmenge aus, von einigen Milligramm bis herunter zu einigen Gamma und manchmal noch weniger. Für die qualitative organische Analyse braucht man etwas größere Substanzmengen. Erstens, weil die letzte Identifizierungsform erst nach einer längeren Reihe von Operationen erreicht wird und mehrere Versuche zur sicheren Identifizierung ausgeführt werden müssen. Zweitens, weil organische Reaktionen oft sehr unvollständig verlaufen und daher oft nur ein Teil der angewandten Substanzmenge als letzte Identifizierungsform erhalten wird.

[1] *S. P. Mulliken* und *E. H. Huntress*, A Method for the Identification of Pure Organic Compounds, 2nd Ed. New York (in Vorbereitung).

[2] *O. Kamm*, Qualitative Organic Analysis. New York 1922.

[3] *R. C. Shriner* und *R. L. Fuson*, Systematic Identification of Organic Compounds. New York 1935.

Drittens, weil sich organische Substanzen im Verlaufe der mit ihnen auszuführenden Reaktionen leichter verlieren. *Dadieu* und *Kopper*[1] haben schon darauf hingewiesen, daß Öle, flüchtige Substanzen usw. entweder durch Verdampfung verlorengehen oder sonst oft nur sehr schwer von einem Reaktionsgefäß in ein anderes überführbar sind.

Es ist bisher, mit einigen Ausnahmen, nicht möglich, eine qualitative organische Analyse mit Hilfe einer Serie von Trennungsreaktionen auszuführen, wie dies in der anorganischen Analyse möglich ist. Viele organische Identitätsreaktionen bedingen die Abwesenheit gewisser Lösungsmittel, wie z. B. Wasser.

Der erste Schritt in der qualitativen organischen Analyse muß daher die Isolierung und Reinigung der Substanz sein. Im allgemeinen wird dann eine Serie von Reaktionen in bestimmter Reihenfolge ausgeführt, um festzustellen, ob die Substanz einer bestimmten Klasse angehört oder nicht. So werden durch jeden negativen Test Gruppen von Verbindungen eliminiert. Ebenso zeigt ein positiver Test die Zugehörigkeit zur betreffenden Klasse. Schließlich werden dann Derivate hergestellt, deren physikalische Konstanten die Verbindung voll identifizieren. Dies sind die allgemeinen Richtlinien des von *Mulliken* und *Huntress* ausgearbeiteten Schemas. Darnach werden die organischen Verbindungen je nach ihrer elementaren Zusammensetzung in „Ordnungen" eingeteilt. So bilden die nur Kohlenstoff, Wasserstoff und möglicherweise noch Sauerstoff enthaltenden Verbindungen die „Erste Ordnung"; Verbindungen, die außer diesen Elementen noch Stickstoff enthalten, bilden die „Zweite Ordnung" usw. Als „Klassenproben" werden diejenigen bezeichnet, welche die „Type" der Verbindung feststellen, d. h. Aldehyd, Keton, Alkohol usw. Im Falle von Stickstoff enthaltenden Verbindungen dient die „Klassenprobe" noch zur Einreihung in eine der drei Klassen: sauer, basisch oder neutral. Schließlich folgen die „Gruppenproben", welche die Zugehörigkeit der Verbindung noch enger definieren.

Das Schema von *Kamm* folgt im allgemeinen dem von *Mulliken* und ist durch die „Löslichkeitsprobe" weiter ausgebaut. Dadurch werden organische Verbindungen auch nach ihrem Verhalten gegenüber gewissen Lösungsmitteln klassifiziert. Hierdurch reduziert sich die Zahl der notwendigen „Klassenproben". *Shriner* und *Fuson* folgen demselben Gedanken, nur daß noch eine Anzahl weiterer Lösungsmittel zu Hilfe gezogen wird. Ein Hauptnachteil des Schemas von *Kamm* sowie auch desjenigen von *Shriner* und *Fuson* besteht jedoch darin, daß nur eine verhältnismäßig geringe Zahl der bekannten Verbindungen ihrem Löslichkeitsverhalten nach klassifiziert erscheint, so daß diese Arbeitsgänge nur auf eine kleine Anzahl von Verbindungen anwendbar sind.

[1] *A. Dadieu* und *H. Kopper*, Angew. Chem. **50**, 367 (1937).

Bei der Entwicklung einer mikrochemischen Arbeitsmethode der qualitativ-organischen Analysen wurde die Benützungsmöglichkeit aller drei oben erwähnten Arbeitsgänge berücksichtigt. Die dabei einzuschlagende Folge der Operationen ist:

1. Bestimmung physikalischer Konstanten, wie Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dichte, Brechungsindex usw.
2. Reinigung der Substanz, wenn nötig.
3. Qualitative Elementaranalyse (Ordnungsprobe).
4. Löslichkeit (nach *Kamm* und *Shriner* und *Fuson*).
5. Klassenproben.
6. Herstellung von Derivaten und Bestimmung ihrer Charakteristik.
7. Verifizierung nach den Tabellen und der Literatur.

Erhitzungsprobe.

Ein Kristall von etwa 0,01 mg Gewicht wird auf einem Platinspatel auf solche Art in die farblose Flamme eines Mikrobrenners gebracht, daß der Stiel des Spatels vorerst etwa 1 cm vom Kristall entfernt vorsichtig angeheizt und dann erst der Kristall langsam in die Flamme gebracht wird. Dieser Versuch gibt folgende Information:

1. Die ungefähre Schmelz- oder Sublimationstemperatur wird gefunden.

2. Ist die Zersetzung der Substanz von Rauchentwicklung begleitet, so läßt das auf eine aromatische Verbindung schließen. Eine leuchtende Flamme ist manchmal auch bezeichnend. Explosive Zersetzung und Geruch geben wertvolle Aufschlüsse.

3. Wenn ein Rückstand bleibt, ist dieser qualitativ zu untersuchen. In den meisten Fällen wird es sich um ein Carbonat des Natriums, Kaliums oder der alkalischen Erden handeln. Man löst diesen Rückstand mit einem Tropfen Wasser auf einem Objektträger und prüft mit Lackmusseide. Identifizierung des Metalls kann durch die Flammenfärbung oder durch eine systematische Analyse erfolgen.

Bestimmung der physikalischen Konstanten.

Endgültige Identifizierung der Substanz oder ihrer Derivate wird dann meist durch Bestimmung der physikalischen Konstanten oder durch das Studium der Kristallform erreicht. Als die wichtigsten physikalischen Konstanten kommen Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dichte, Brechungsindex, Drehvermögen und Molekulargewicht in Betracht, wovon die ersten drei in der Regel die Entscheidung herbeiführen und die übrigen mehr oder minder zur Bestätigung dienen. Der Schmelzpunkt wird entweder im Schmelzpunktröhrchen oder mittels eines Mikroskopheiztisches bestimmt; für die letztere Methode ist nur ein einziges Kriställchen er-

forderlich. Für die Siedepunktsbestimmung ist die *Emich*sche Methode zu empfehlen. Für die Bestimmung des Siedepunktes unter anderem als Atmosphärendruck dient die Apparatur von *Hays*, *Hart* und *Gustavson*.[1] Das spezifische Gewicht kann nach *Emich*,[2] *Pregl*[3] oder *Willard* und *Blank*[4] bestimmt werden. Eine neue Methode zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten, die leichter als Wasser sind, ist hier am Queens College in Ausarbeitung. Der Brechungsindex wird durch das Einbettungsverfahren bestimmt. Ein neues Mikroverfahren für die Bestimmung des Drehvermögens mit nur wenigen Kubikmillimetern Flüssigkeit wurde ebenfalls hier ausgearbeitet.[5] Methoden für die Molekulargewichtsbestimmung sind in den Büchern über quantitative organische Mikroanalyse beschrieben.

Qualitative Elementaranalyse.

Da es sich nur um organische Substanzen handelt, ist Anwesenheit von Kohlenstoff und Wasserstoff vorausgesetzt. Stickstoff, Halogene und Schwefel können mit den bekannten Methoden, wie Natriumschmelze, Beilsteinprobe usw. (s. *Emich*s Praktikum), ermittelt werden. Wegen verschiedener Nachteile der soeben zitierten Methoden, wie z. B. Verlust des Stickstoffes in der Natriumschmelze,[6] haben wir das Verfahren von *Barkenbus* und *Baker*[7] modifiziert, so daß es auf sehr kleine Substanzmengen angewendet werden kann: diese Probe wird in folgender Weise ausgeführt: Eine Kapillare aus Hartglas von 1 mm lichter Weite wird nach Abb. 1 gebogen. Eine Mischung von einem Teil feinen metallischen Magnesiumpulvers mit zwei Teilen wasserfreien Kaliumcarbonats wird in einem Achatmörser gut durchmengt. Von dieser Mischung wird mit Hilfe eines Glasfadens so viel in die Kapillare eingeschoben und so gegen die Biegung zusammengepackt, daß der ganze Querschnitt auf eine Länge von 5 mm voll ausgefüllt ist. Die zu untersuchende Substanz (etwa 0,1 bis 1 mg) wird an der anderen Seite der Kapillare ebenso bis zur Biegung vorgeschoben. Dieses Ende der Kapillare wird dann in Äther getaucht, so daß ein Tröpfchen von etwa 2 mm Länge in die Kapillare aufsteigt. Durch Neigen der Kapillare wird verursacht, daß das

[1] *E. E. Hays, F. W. Hart* und *R. S. Gustavson*, Ing. Engng. Chem., Analyt. Edit. **8**, 286 (1936).

[2] *F. Emich*, Mikrochemisches Praktikum. 2. Aufl. München 1931. S. 127.

[3] *F. Pregl-H. Roth*, Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl. Berlin 1935.

[4] *M. L. Willard* und *E. W. Blank*, J. chem. Educat. **10**, 109 (1933).

[5] *A. Marion*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 777 (1940).

[6] *F. Feist*, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 1559 (1902). — *C. Graebe*, Ebenda **17**, 1178 (1884).

[7] *C. Barkenbus* und *P. H. Baker*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **9**, 135 (1937).

Äthertröpfchen eine kurze Strecke gegen die Probesubstanz vorrückt. Das dadurch leer gewordene Ende der Kapillare wird dann rasch zugeschmolzen und wenn nötig mit einer Pinzette zugequetscht. Während dieser Operation verdunstet der Äther und treibt die in der Kapillare befindliche Luft aus der Kapillare heraus. Flüssige Substanzen erfordern ein anderes Vorgehen, da verhindert werden muß, daß der Ätherdampf die Probe aus der Kapillare heraustreibt. Das Äthertröpfchen wird zuerst in die Kapillare eintreten gelassen und durch eine Luftblase von etwa 1 mm Länge von dem darauf folgenden Tropfen der Substanz getrennt gehalten. Nach dem Zuschmelzen wird am besten mit einem Mikrobrenner zuerst die Carbonatmischung zum Glühen erhitzt und dann sofort der

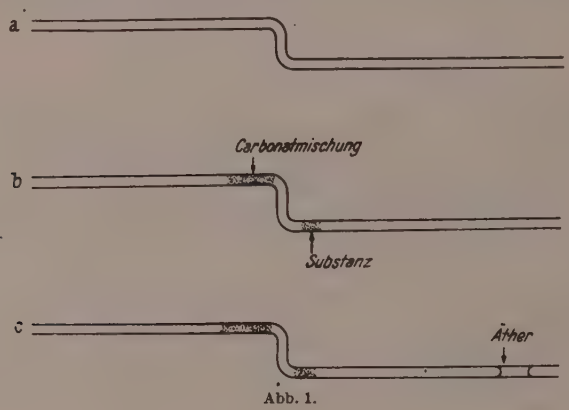


Abb. 1.

ganze Mittelteil der Kapillare, der die Substanz und vorerhitzte Mischung enthält, in der größeren Flamme eines Bunsenbrenners für einige Sekunden erhitzt. Dadurch werden die Zersetzungsdämpfe der Substanz durch die glühende Mischung getrieben. Nach Abkühlen der Kapillare werden die leeren Enden abgeschnitten und der Mittelteil in der angefeuchteten Höhlung einer Tüpfelplatte, am besten mittels eines Porzellanlöffels oder kleinen Pistills, zerdrückt. Ein Tropfen heißen Wassers wird zugesetzt und die Lösung nach einigen Minuten in eine Kapillarpipette aufsteigen gelassen. Die Spitze dieser Kapillarpipette soll so eng sein, daß kein festes Material eintreten kann. Die klare Lösung, die „Probelösung", wird für den Nachweis von Stickstoff (als Cyanid), von Halogen und Schwefel verwendet.

Schwefel: Ein Tropfen der Probelösung wird mit Essigsäure angesäuert und ein Tropfen Bleiacetat zugefügt; die Beobachtung erfolgt gegen einen weißen Hintergrund. Ein schwarzer Niederschlag beweist die Gegenwart von Schwefel.

Stickstoff: Die folgende Probe empfiehlt sich, wenn die Substanz keinen Schwefel enthält. Ein Tropfen der Probelösung wird in der Höhlung einer Tüpfelplatte mit einem Tropfen Ferrosulfatlösung versetzt. Nach Umrühren und Stehen während einer Minute wird die klare Lösung mittels einer Kapillarpipette in eine reine Höhlung der Tüpfelplatte übertragen und hier mit einem Tropfen konz. Salzsäure behandelt. Auftreten der Berlinerblaufärbung beweist die Gegenwart von Stickstoff.

Bei Anwesenheit von Schwefel wird die Berlinerblauprobe zweifelhaft. In diesem Falle wird der Stickstoff durch die Bildung von Rhodanid nachgewiesen, indem man einen Tropfen Eisen(III)-chloridlösung zu der Probe fügt.

Halogene: Der Probetropfen wird durch Auflegen des Objektträgers (mit dem Tropfen an der Unterseite) auf die Mündung der Salpetersäureflasche angesäuert. Dann wird Silbernitrat entweder in Form eines Kriställchens oder eines Tropfens der Lösung zugefügt. Da die Fingerabdrücke genug Natriumchlorid hinterlassen, um einen Chloridnachweis zu geben, darf man den gefüllten Teil der Verbrennungskapillare nicht mit den Fingern berühren, sondern muß ihn mit Pinzetten handhaben. Wird ein Silberhalogenidniederschlag erhalten, so müssen weitere Proben ausgeführt werden, um die Identität des Halogens festzustellen. Bezüglich der Einzelheiten sei auf *Emich*[1] verwiesen.

Die Löslichkeitsprobe.

Da eine scharfe Grenze zwischen „löslich" und „unlöslich" nicht existiert, muß eine Grenzkonzentration des gelösten Stoffes willkürlich festgesetzt werden, deren Überschreitung als „Löslichkeit" angesprochen wird. Dieses Grenzverhältnis von gelöstem Stoff zu Lösungsmittel ändert sich mit dem Lösungsmittel und dem Verteilungszustand der gelösten Substanz, aber im Durchschnitt wird es zu 1 Teil Substanz für 25 Teile Lösungsmittel angenommen. Wenn das experimentell gefundene Verhältnis größer ist, wird die Substanz als „unlöslich" bezeichnet, wenn kleiner, als „löslich". Um die Löslichkeit einer Flüssigkeit festzustellen, nimmt man einen Tropfen von ungefähr 0,1 cmm (2 mm Länge) in eine Kapillare von 0,5 mm lichtem Durchmesser und 70 mm Länge auf. Dann wird fünfmal soviel Lösungsmittel in die Kapillare eingezogen. Die Kapillare wird an einem Ende zugeschmolzen und der Inhalt entweder durch Rühren mit einem Glasfaden (dessen Ende zu einem schief hängenden Tropfen abgeschmolzen ist) oder durch Hinundher-Zentrifugieren der beiderseits zugeschmolzenen Kapillare gut durchmischt.

Die entstehende Flüssigkeit wird untersucht. Wenn sie völlig

[1] *F. Emich*, a. a. O., S. 99.

klar und homogen ist, dann sind die zwei Flüssigkeiten vollkommen mischbar. Ist aber die Flüssigkeit trüb oder sind zwei Schichten entstanden, dann ist die Substanz mindestens nicht völlig gelöst. In letzterem Falle wird die Kapillare am leeren Ende aufgeschnitten, eine zweite Portion der oben angegebenen Lösungsmittelmenge zugefügt und das Mischen wiederholt. Falls die Flüssigkeit trüb bleibt oder zwei Schichten sich zeigen, wenn schließlich 25mal soviel Lösungsmittel als Substanz vorhanden ist, wird die Substanz als „unlöslich" bezeichnet.

Im Falle von festen Substanzen wird die Substanz wie beim Beschicken eines Schmelzpunktröhrchens in eine Kapillare eingefüllt. Die Probe (etwa 0,1 mg) wird auf einer *Salvioni*-Waage, Federwaage od. dgl. ausgewogen. Dann wird das 25fache Gewicht an Lösungsmittel zugefügt. Bleibt nach dem Mischen ungelöste feste Substanz übrig, so muß man die Substanz als „unlöslich" ansprechen.

Klassenproben; Ordnung 1.

Aldehyde: Fuchsinprobe. Für wasserlösliche Substanzen bringt man 2 Tropfen Reagens (Kapillarpipette) in die Höhlung einer weißen Porzellantüpfelplatte und fügt, gegebenenfalls unter Umrühren, 1 Tröpfchen (0,02 bis 0,05 cmm) der Substanz dazu. Eine deutliche blaßrote, rote oder purpurne Färbung entsteht innerhalb zweier Minuten, wenn die Substanz ein Aldehyd ist. Von festen Substanzen bringt man einen winzigen Kristall auf die Tüpfelplatte und fügt eine zur völligen Auflösung gerade genügende Menge von aldehydfreiem Alkohol zu. Das Reagens wird zugesetzt, wie oben angegeben. Mit wasserunlöslichen Flüssigkeiten arbeitet man wie mit festen Substanzen, indem man 0,02 bis 0,05 cmm benutzt.

Kohlehydrate: Molischprobe. Da das gewöhnliche alkoholische Reagens zu falschen Resultaten führen kann, empfiehlt *Huntress* eine Chloroformlösung des α-Naphthols. Ein Ende einer Kapillare von 1 mm lichtem Durchmesser und 100 mm Länge wird in die 1%ige Zuckerlösung eingetaucht, bis ein Tropfen von ungefähr 5 mm Länge eingetreten ist. Sollte zuviel in die Kapillare gelangt sein, so nimmt man den Überschuß mit der Spitze eines dreieckigen Filtrierpapierstückes ab. Die Kapillare wird dann so gehalten, daß der Tropfen etwas gegen die Mitte der Kapillare fließt. Das trockene Ende der Kapillare wird hierauf mit dem Finger verschlossen und die Kapillare in das Reagens getaucht. Durch leichtes Abnehmen des Fingers tritt das Reagens etwa 1 bis 2 mm in die Kapillare ein, worauf man beide Tropfen zur Mitte der Kapillare fließen läßt. Das Reagensende der Kapillare wird dann mit dem Finger verschlossen und das trockene Ende 1 cm tief in konz. Schwefelsäure eingetaucht. Die Säure wird 1 cm in die Kapillare aufsteigen gelassen. Dann wird das Ende wieder mit dem Finger verschlossen und die Kapillare aus der Säure gehoben. Die drei Tropfen läßt man nun zur Mitte der

Kapillare fließen. Das mit Säure benetzte Ende wird abgewischt und zugeschmolzen. Alle Tropfen werden dann zum geschlossenen Ende zentrifugiert. In dieser Weise kommt die Ausbildung dreier Schichten zustande: die Säure zuunterst, dann das Reagens und endlich die Probelösung. Gleichzeitig wird eine genügende Durchmischung von Reagens und Zuckerlösung herbeigeführt und auch eine zweckmäßig ausgebildete Berührungszone zwischen saurer Schicht und Reagensprobelösung erzielt. Wenn Kohlehydrate anwesend sind, entsteht ein roter Ring zwischen Säure- und Reagensschicht. Mischen mittels eines Glasfadens verursacht Ausbreitung der violetten Färbung durch die ganze Flüssigkeit hindurch. Bei Verdünnen der Lösung kann ein violetter Niederschlag ausfallen. Das zugeschmolzene Ende der Kapillare wird schließlich abgeschnitten und die Flüssigkeit auf eine Tüpfelplatte ausgeblasen. Nach Zufügen von Ammoniak im Überschuß entsteht eine gelbrote Färbung.

Titration von Säuren. Um eine Substanz als Säure klassifizieren zu können, muß sie unter solchen Bedingungen titriert werden, daß Phenole, Ester, Anhydride oder Lactone nicht reagieren können. Von festen Substanzen werden ungefähr 5 mg auf einer *Salvioni*-Waage oder einer guten analytischen Waage eingewogen. Im Falle von Flüssigkeiten wird erst die Dichte bestimmt und dann ein bestimmtes Volumen mit einer Kapillare aufgenommen. In beiden Fällen wird die Probe in einem Mikrobecher in 2 ml Wasser gelöst. Ein Tropfen Phenolphthalein wird zugesetzt und eine feine Kapillare zum Einleiten von kohlendioxydfreier Luft wird so in die Lösung eingetaucht, daß die entlang einer Wand des Bechers aufsteigenden Blasen die Lösung gründlich durchrühren. Die abströmende kohlendioxydfreie Luft schließt weiters die Lösung gegen die Atmosphäre ab und verhindert die Absorption von Kohlendioxyd aus der Laboratoriumsluft. Die Spitze einer in 0,5 ml geteilten 10-ml-Bürette wird gegenüber der Luftkapillare in den Mikrobecher eingeführt, aber nicht in die Lösung eingetaucht. Zwecks Titrierung wird $^1/_{50}$ n-Natronlauge tropfenweise so zugesetzt, daß das Verschwinden der durch einen Tropfen hervorgerufenen Färbung abgewartet wird, bevor man den nächsten Tropfen zugibt. Der Endpunkt ist erreicht, wenn die Farbe länger als eine Minute bestehen bleibt. Im Falle von wasserunlöslichen Substanzen gebraucht man 2 ml Alkohol als Lösungsmittel. Nach *Huntress* wird eine Substanz als Säure bezeichnet, wenn zu Ende der Titration ein scharfer Endpunkt und die normale Farbänderung erhalten werden. Der letzte Tropfen der Normallösung soll eine beständige deutliche Rosafärbung erzeugen.

Eisen(III)-chloridprobe für Phenole. Die Reaktion wird auf einer Tüpfelplatte mit dem Reagens von *Mulliken* und *Huntress* ausgeführt. Feste Substanzen, die keine Färbung geben, müssen auf ihre Löslichkeit

in Wasser bzw. in 5%iger Natronlauge geprüft werden. Wenn die Substanz in kaltem Wasser löslich ist und keine Färbung mit Eisen(III)-chlorid gibt, ist sie kein Phenol. Wenn sie aber in 5%iger Natronlauge löslich ist, soll sie als Mitglied der Klasse betrachtet werden.

Verseifungsprobe für Ester. Die Vorteile des einfachen und schnellen Verseifungsverfahrens von *Redeman* und *Lucas*,[1] das eine Diäthylenglycollösung der Alkalien gebraucht, empfehlen diese Methode für die mikrochemische Arbeitsweise. Ein Verseifungskölbchen wird aus einem Hartglasrohr von 4 bis 5 mm lichtem Durchmesser und etwa 100 mm Länge hergestellt, das hierzu an einem Ende zu einer Kugel von 6 bis 7 mm Durchmesser aufgeblasen wird. Die Kugel wird zur Hälfte mit Asbest gefüllt und 30 cmm einer Lösung von Kalilauge in Diäthylenglycol (hergestellt nach der Vorschrift von *Redeman* und *Lucas*) werden mittels einer Kapillarpipette unmittelbar in die Kugel eingeführt. Hierauf werden 10 cmm des Esters zugegeben. Man muß vorsichtig arbeiten, um die Benetzung der Rohrwände mit den Flüssigkeiten zu vermeiden. Die Kapillarpipette muß außen abgewischt werden, bevor man sie in das Destillationskölbchen einführt. Sollten die Flüssigkeiten nicht von selbst in die Asbestschicht eindringen, so hilft man durch kurzes Schleudern in der Zentrifuge nach. Das Kölbchen wird in einen Metallblock waagrecht eingesetzt und der Block langsam angeheizt, bis in dem aus dem Block herausragenden Teil des Kölbchens ein Kondensat erscheint. Dann kann man schneller erhitzen, bis sich ein Siedering bildet. Da *Redeman* und *Lucas* mit Makroproben festgestellt haben, daß alle Reaktionen innerhalb 2 Minuten vollständig erfolgen, muß auch die Mikroreaktion zu Ende verlaufen sein, wenn der Siedering erscheint. Man erhitzt weiter, bis der Ring 1 bis 2 cm vom Block entfernt ist. Das Destillat wird dann in eine Kapillare aufgesaugt. Manchmal bildet sich kein Ring, sondern ein aus einer größeren Zahl kleiner Tröpfchen bestehendes Kondensat. Die Tröpfchen werden mit der Kapillare zusammengestrichen und schließlich aufgesaugt. Da in den Reagenzien immer Wasser vorhanden ist, wird es auch mit dem Alkohol abdestillieren. Im Falle von wasserunlöslichen Alkoholen ist dies nicht von Bedeutung, da das in die Kapillare aufgenommene Gemisch von Wasser und Alkohol durch Zentrifugieren einfach getrennt werden kann. Die Kapillare wird an der Berührungszone der beiden Flüssigkeiten abgeschnitten und der Alkohol in eine Siedepunktkapillare aufgenommen. Da wasserlösliche Alkohole unterhalb des Siedepunktes des Wassers sieden, kann man sie durch Fraktionierung isolieren, wozu das *Emich*sche „Fraktionierröhrchen" geeignet ist. Das erste Kondensat ist der Alkohol, der in eine Kapillare aufgenommen wird. In allen Fällen trocknet man den Alkohol durch Behandlung mit Calcium-

[1] *C. E. Redeman* und *H. S. Lucas*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **9**, 521 (1937).

oxyd.[1] Der Siedepunkt wird dann nach *Emich* bestimmt und der Alkohol so identifiziert. Der Rückstand im Verseifungskölbchen wird mit einem Tropfen Wasser und einem Tropfen Äthylalkohol verdünnt und nach Umrühren und Zentrifugieren mittels einer Kapillarpipette in ein Spitzröhrchen übertragen. Nach Zusatz von einem Tropfen Phenolphthalein wird die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert. Das Kaliumsulfat wird abzentrifugiert und die klare Lösung nach Abhebern vom Niederschlag auf die Säure untersucht.

Anhydride und *Lactone*. Es gibt für diese Verbindungen keine Klassenproben. Wenn jedoch das Verseifungsäquivalent zu weniger als 500 gefunden wird und die Verseifung keinen Alkohol gibt, dann gehört die Substanz in diese Klasse.

Phenylhydrazinreaktion für Ketone. Ungefähr 0,5 cmm des Reagens werden in eine Kapillare von 1 mm lichtem Durchmesser aufgesaugt und nach der Mitte fließen gelassen. Ungefähr fünfmal soviel Substanz wird am anderen Ende eingesaugt. Die Kapillare wird auf der Seite des Reagens zugeschmolzen und beide Flüssigkeiten gegen das geschlossene Ende zentrifugiert. Mit Ketonen erhält man sofort einen Niederschlag.

Natriumreaktion für Alkohole. Wenn eine Substanz bei den oben beschriebenen Proben negative Resultate gegeben hat und sie außerdem in 50 oder weniger Raumteilen Wasser löslich ist, so wird sie als ein Alkohol betrachtet. Sollte sie aber nicht in 50 Teilen Wasser löslich sein, so muß die Entscheidung mit der Natriumprobe herbeigeführt werden. Ein Glasrohr wird zu einer dünnwandigen Kapillare von 0,5 mm lichtem Durchmesser und etwa 150 mm Länge ausgezogen. Ohne die Kapillare von dem weiten Teil des Rohres abzuschneiden, taucht man sie in geschmolzenes Natrium und saugt vorsichtig. Das in die Kapillare aufgestiegene Natrium läßt man abkühlen. Nach dem Erstarren können kurze Stücke der Kapillare eben vor Gebrauch abgeschnitten werden, so daß für den Versuch reine Metalloberflächen freigelegt werden. Ein Tropfen des Alkohols wird auf einen Objektträger gebracht und ein Ende eines mit Natrium gefüllten Kapillarstückes in die Mitte des Tropfens eingetaucht. Man beobachtet den Tropfen unter einer Lupe oder mit schwacher Vergrößerung unter einem Mikroskop. Wenn die Substanz ein Alkohol ist, sieht man eine Kette von Wasserstoffblasen aus der Kapillare aufsteigen.

Kohlenwasserstoffe und Äther. Falls alle oben angegebenen Proben negativ ausfallen, wird die Substanz in die Klasse der Äther und Kohlenwasserstoffe eingereiht.

---

[1] *A. A. Benedetti-Pichler, A. O. Gettler* und *J. B. Niederl*, Mikrochem. **11**, 167 (1932).

Klassenproben: Ordnung 2.

Titrationsprobe für Stickstoffverbindungen. Stickstoffverbindungen werden in drei Gruppen eingeteilt: basische, saure und neutrale Verbindungen. Die Einteilung erfolgt auf Grund des Verhaltens, wenn erst die alkoholische und dann die wäßrige Lösung mit Base und Säure titriert wird.

A. 2 bis 3 mg der Substanz werden in einem Mikrobecher in 1 ml Alkohol gelöst. Unter Verwendung des unter „Titration von Säuren" beschriebenen Apparats werden zuerst 0,05 ml $^1/_{50}$ n-Natronlauge tropfenweise zugesetzt. Tritt dabei eine Färbung auf, so gehört die Verbindung der „Sauren Gruppe" (Klasse 1) an. Erscheint keine Färbung, so setzt man aus einer Kapillare 2 Tropfen Thymolblaulösung zu und titriert mit Natronlauge, bis eine klare blaue Färbung erhalten wird, die wenigstens eine Minute anhält.

B. Wenn in A mehr als 0,1 ml $^1/_{50}$ n-Natronlauge für den Indikatorumschlag erforderlich war, dann titriert man noch eine Probe von 2 bis 3 mg in alkoholischer Lösung unter Verwendung von Phenolphthalein.

1. Wenn hierbei mehr als 0,1 ml $^1/_{50}$ n-Natronlauge notwendig ist, um eine dauernde Rosafärbung hervorzubringen, wird die Verbindung in die „Saure Gruppe" (Klasse 1) eingereiht.

2. Wenn jedoch weniger als 0,1 ml $^1/_{50}$ n-Natronlauge erforderlich ist, so gehört die Verbindung zu der „Neutralen Gruppe" (Klasse 3).

C. Wenn in A weniger als 0,1 ml $^1/_{50}$ n-Natronlauge zur Herbeiführung des Indikatorumschlages gebraucht wird, dann titriert man eine Probe von 2 bis 3 mg in alkoholischer Lösung mit $^1/_{50}$ n-Salzsäure und Thymolblau als Indikator bis zum Auftreten einer blaßroten Färbung, die wenigstens eine Minute anhält.

3. Wenn hierbei mehr als 0,1 ml $^1/_{50}$ n-Salzsäure notwendig ist, reiht man die Verbindung in die „Basische Gruppe" (Klasse 2) ein.

4. Wenn jedoch weniger als 0,1 ml $^1/_{50}$ n-Salzsäure erforderlich war, gehört die Verbindung der „Neutralen Gruppe" (Klasse 3) an.

Proben für höhere Ordnungen.

Für Verbindungen, die außer Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff noch weitere Elemente enthalten, benötigt man keine Klassenproben, da die Zahl dieser Verbindungen verhältnismäßig klein ist.

Gruppenproben.

Nachdem man eine Substanz durch die qualitative Elementaranalyse und die Klassenproben klassifiziert hat, kann man oft durch Verwendung gewisser „Gruppenproben" die Möglichkeiten noch weiter einschränken und weitere Anhaltspunkte für die schließliche Identifizierung gewinnen.

Die Gruppenproben schließen folgende Reaktionen ein: *Fehling*sche Probe, Osazonprobe für Kohlehydrate, Acetylierungsprobe für Alkohole, Zinnchlorid-Salzsäureprobe für sekundäre und tertiäre Alkohole, Bromierungsprobe für Phenole, Phthaleinschmelze für Phenole, Natriumbisulfitprobe für Aldehyde, *Tollens*che Probe, Bromierungsprobe für Kohlenwasserstoffe (Bromid-Bromat-Zahl), Aluminiumchloridprobe für Kohlenwasserstoffe, Oxydierung der Seitenketten aromatischer Kohlenwasserstoffe, Verseifungsäquivalent, *Millons*che Probe, *Mulders*che Probe, Murexidprobe, *Adamkiewicz-Hopkins-Cole*-Probe, Salpetrigsäureprobe für primäre Amine, *Rimini*-Probe für primäre aliphatische Amine, *Simon*-Probe für sekundäre aliphatische Amine, Reduktion der Nitroverbindungen, Carbylaminreaktion, Nachweis von Ammoniumbasen, Hydrolyse von Amiden, Nitrilen, Aniliden usw., Diphenylaminprobe, alkalische Zersetzung zur Abspaltung von Ammoniak und Halogenen und alkalische Schmelze für die Bestimmung des Oxydationszustandes des Schwefels. Verfahren für alle diese Proben sind von uns für kleine Substanzmengen ausgearbeitet worden. Im allgemeinen benutzen diese Verfahren die üblichen mikrochemischen Methoden für das Arbeiten in Kapillaren, Spitzröhrchen usw. Bezüglich der Einzelheiten sei auf die Originalpublikation[1] hingewiesen.

Die obenerwähnten Proben werden die Zahl der möglichen Verbindungen auf zwei, drei oder höchstens vier reduzieren. Man muß dann ein Derivat herstellen, dessen physikalische Konstanten eine Entscheidung herbeizuführen imstande sind. Diese Derivate können leicht auf kleinem Maßstab unter Verwendung der oben angeführten Arbeitsmethoden hergestellt werden. Gute Beispiele sind in *Emichs* Praktikum beschrieben. Weitere Einzelheiten für die Herstellung der wichtigsten Derivate werden in diesem Laboratorium ausgearbeitet und bald veröffentlicht werden.

Weil die für die genanten Arbeitsmethoden erforderlichen Mengen vielleicht verhältnismäßig groß erscheinen, sei darauf hingewiesen, daß sie beträchtlich vermindert werden können, sobald der Analytiker die erforderliche Geschicklichkeit im Arbeiten mit kleinen Mengen organischer Substanzen erworben hat.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wird ein Schema für die systematische qualitative Mikroanalyse organischer Substanzen angegeben. Es erfolgt eine genaue Schilderung der Mikrotechnik der qualitativen Elementaranalyse und der Ausführung der verschiedenen Klassifikationsreaktionen. Ebenso werden die Verfahren zur schließlichen Identifizierung der Verbindung beschrieben.

[1] *D. G. Foulke* und *F. Schneider*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 554 (1940).

Summary

A scheme for the systematic qualitative microanalysis of organic compounds is presented in this paper. The microtechnique for the performance of qualitative elementary analyses and for carrying out the various classification reactions is described in detail and the procedure for the final identification of the compound outlined.

Résumé (*W*).

Dans ce travail, l'auteur donne un schéma de l'analyse systématique microchimique de substances organiques. Il contient donc une description exacte de la technique microchimique de l'analyse élémentaire et de l'exécution des diverses réactions de classification (séparation de groupes). Il y a également dans cet article une description des procédés d'identification de chaque substance.

Chemisch-physikalisches Institut der K. Universität, Padova.

Die polarographische Bestimmung von Kupfer-, Cadmium-, Nickel-, Zink-, Eisen- und Bleispuren in reinstem Aluminium.

Von

G. Semerano und V. Capitanio.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 25. März 1941.)

In seinem Buch „Chemische Analysen mit dem Polarographen" hat *H. Hohn*[1] eine Methode zur Bestimmung von Kupfer-, Blei-, Zink-, gegebenenfalls Indium- und Eisenspuren in reinem Aluminium in Mengen bis zu 0,001% in einer einzigen Aufnahme beschrieben.

L. Lucchi[2] hat sich später mit der polarographischen Bestimmung kleiner Mengen von Kupfer in Aluminium befaßt und eine Bestimmungsmethode entwickelt, die eine erhebliche Genauigkeit erlaubt, auch wenn der Kupfergehalt des Aluminiums in der Größenordnung von 0,01% liegt.

Da wir in der Lage waren, ein sehr reines Aluminium zu analysieren, da weiters die *Lucchi*sche Methode nur auf Kupfer beschränkt ist und die anderen in der Literatur[3] beschriebenen Methoden nur für Verunreinigungen in größeren Verhältnissen als 0,01% brauchbar sind, wurde die von *Hohn* vorgeschlagene Methode untersucht, wenngleich uns eine einfache theoretische Betrachtung der realen Möglichkeiten dieses Verfahrens überzeugt hatte, daß eine direkte Bestimmung der Verunreinigungen in der Aufschlußflüssigkeit nicht zur Lösung der Frage, die uns interessierte (Bestimmung von Verunreinigungen, wovon jede einzelne in Prozentgehalten von höchstens 0,001% vorlag), hätte führen können.

Nach der *Hohn*schen Methode ausgeführte Analysen haben tatsächlich bewiesen, daß ein erheblicher Teil der anwesenden Verunreinigungen von den mehr oder weniger großen Mengen unlöslichen Aluminiumhydroxyds, die sich beim Einengen und Verdampfen der Aufschlußlösung bilden, adsorbiert wird. Auch hat der Zusatz bekannter Mengen von Kupfer und Eisen zu einer gesättigten Aluminiumchloridlösung, wie jener, die man beim Aufschluß nach *Hohn* erhält, bewiesen, daß es

— um mit der höchsten Empfindlichkeit des Galvanometers 1 cm hohe Wellen zu erhalten (welche die mindeste Höhe ist, um eine Bestimmung mit $\pm$ 10% Genauigkeit ausführen zu können) — nötig ist, Kupfer und Eisen in Gehalten von mindestens 0,008% bzw. 0,005% anwesend zu haben.

Wir haben deshalb daran gedacht, eine polarographische Methode für die Bestimmung dieser Verunreinigungen auszuarbeiten, die auf eine vorhergehende Trennung dieser Metalle von dem überschüssigen Aluminium und nachträgliche Bestimmung aus kleinem Volumen passender Lösungsmittel begründet wäre. Man hätte so die Möglichkeit einer sehr erheblichen Konzentration der Verunreinigungen und damit eine Erhöhung der Empfindlichkeit und der Genauigkeit der Bestimmung erzielt.

Vor einiger Zeit hatte der eine von uns *(G. S.)* in dieser Zeitschrift[4] eine Methode für die polarographische Analyse ultraleichter Magnesiumlegierungen vorgeschlagen, die sich ebenfalls auf eine Trennung der Komponenten, die in geringerer Menge anwesend sind, gründete. Im Falle des Aluminiums liegt die Frage etwas komplizierter, da eine Fällung aus saurer Lösung die Trennung der Elemente der dritten analytischen Gruppe nicht erlaubt hätte und bei Anwesenheit des Aluminiums an eine Trennung in mäßig basischer Lösung nicht zu denken war.

Ein Alkaliaufschluß der Probe und eine Fällung der Verunreinigungen als Sulfide erlaubte die vollständige Lösung der Aufgabe, ohne die analytische Methode oder die nötige Versuchsanordnung zu erschweren. Die beste von uns ausprobierte Analysenvorschrift ist die folgende:

5 g Aluminiumspäne werden in einer großen Platinschale mit 20 g reinsten Kaliumhydroxyds (von bekanntem Verunreinigungsgehalt) und 80 ccm bidestilliertem Wasser versetzt. Man bedeckt sofort mit einem Uhrglas und erwärmt gegen Ende leicht, um den Aufschluß zu vervollständigen. Man läßt dann bis zur Zimmertemperatur erkalten und leitet rasch Schwefelwasserstoff durch die Flüssigkeit, bis man Anzeichen einer beständigen Bildung eines leichten Aluminiumhydroxydniederschlages auf dem Gaseinleitungstrichter bemerkt. Man verdünnt nun mit bidestilliertem Wasser bis auf ungefähr 200 ccm, läßt im Dunkeln und bei Abwesenheit des Kohlendioxyds der Luft stehen, bis die oberhalb des Niederschlages befindliche Flüssigkeit vollständig entfärbt ist, und trennt hierauf durch Zentrifugieren den Niederschlag von der Lösung. Der Rückstand wird gründlich erst mit einer 2%igen Kaliumhydroxyd- und 1%iger Kaliumsulfidlösung, dann mit 1%igem Kaliumsulfid und schließlich mit Wasser (immer unter Zentrifugieren) gewaschen. Man löst den Rückstand in wenigen Tropfen konz. Salpetersäure, erwärmt leicht bis zur vollständigen Auflösung, gießt die Lösung in einen kleinen Platintiegel, wäscht einige Male mit wenigen Kubikzentimetern bidestillierten

Wassers und dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Man behandelt nun den Rückstand mit 1 ccm basischer Grundlösung ($^1/_2$ n-Ammoniumhydroxyd, $^1/_{10}$ n-Ammoniumcarbonat, 1,5 n-Ammoniumchlorid, 5% gesättigter Natriumsulfitlösung, 0,005% Gelatine), zentrifugiert, bringt die klare Lösung in eine elektrolytische Zelle und polarographiert an der Luft mit 4 V Akkumulatorenspannung und erheblicher Empfindlichkeit ($^1/_{30}$ bis $^1/_5$) des Galvanometers. Man bestimmt so in einer einzigen Aufnahme Kupfer, Cadmium, Nickel und Zink.

Der Rückstand wird nun erst mit der gleichen basischen Grundlösung und mit Wasser (immer unter Zentrifugieren) gewaschen und dann mit einigen Tropfen konz. Salpetersäure in Lösung gebracht. Nach dem Verdampfen zur Trockne im Platintiegel nimmt man den Rückstand mit 1 ccm einer Grundlösung (90% gesättigte Ammoniumchloridlösung, 10% einer 2%igen Tyloselösung, $^1/_{10}$ n an Salzsäure), die derjenigen von *Hohn*[1] (S. 43) ähnlich ist, auf und polarographiert sofort in einer kleinen elektrolytischen Zelle, zuerst mit 0,8 V Akkumulatorenspannung (Spannungsbereich 0 bis 0,16 V und Registrierung der Nullinie), dann mit 4 V Akkumulatorenspannung von 0,4 V ab und erheblicher Empfindlichkeit ($^1/_{30}$ bis $^1/_5$) des Galvanometers. Die Auswertung bis 0,16 V dient für die Bestimmung des Eisens, die andere für jene des Bleis. Die Höhe der erhaltenen Wellen wird mit jener der eigens vorbereiteten Testlösungen verglichen. Die Abbildung zeigt die Diagramme, die man mit diesem Verfahren erhält.

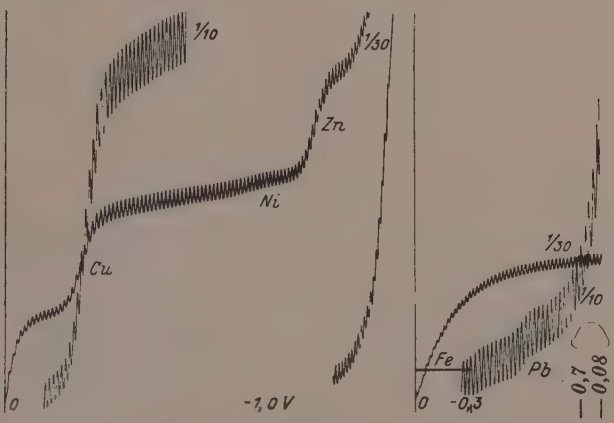


Abb. 1.

Der Versuch hat bewiesen, daß es auf diese Weise möglich ist, die Bestimmung von Kupfer, Cadmium, Nickel, Zink, Eisen und Blei, die noch in Prozentgehalten von 0,00003% anwesend sind, mit $\pm$ 5% Ge

nauigkeit auszuführen; bei größeren Gehalten kann man sogar die höchstmögliche Genauigkeit polarographischer Bestimmungen erreichen ($\pm 0{,}1\,\%$). In diesem Falle ist es natürlich erforderlich, daß die Lösungen bei einer Temperatur, die konstant und mit jener der Vergleichslösungen identisch ist, analysiert werden.

Wenn es sich nur um die einfache Erkennung der Verunreinigungen handelt oder wenn man auf eine große Genauigkeit der Bestimmung verzichtet, können die Nitrate in 0,1 ccm Flüssigkeit gelöst und die erhaltenen Lösungen in die gewöhnlichen, in der polarographischen Literatur beschriebenen[5] (S. 34, Abb. 8; 5) Mikrozellen gebracht werden; in diesem Falle sinkt der Mindestprozentgehalt auf $^1/_{10}$ oder auch $^1/_{100}$ der oben angegebenen Werte.

Was die Einzelheiten des ausgearbeiteten Verfahrens betrifft, so ist folgendes zu beobachten:

Die ammoniakalische Grundlösung, die für die Bestimmung von Kupfer, Cadmium, Nickel, Zink benötigt wird, unterscheidet sich von der ähnlichen, von anderen Autoren[6] vorgeschlagenen durch die Anwesenheit des Ammoniumcarbonats, wodurch die vollständige Fällung des Bleis gewährleistet wird, und durch ein Verhältnis zwischen Ammoniak und Ammoniumchlorid, das besonders geeignet ist, um die vier Elemente, die zu bestimmen sind, als Komplexe in Lösung zu halten. Auch Mangan kann in dieser Lösung bestimmt werden; erst nach einigen Tagen bemerkt man eine Erniedrigung der Welle dieses Elements und eine Abscheidung von $Mn_3O_4 \cdot aq$. Bei Anwesenheit von Eisen, die man als normal betrachten kann, wurde beobachtet, daß das Abscheidungspotential der Grundlösung um einige Zehntel Volt gegen positivere Potentiale verschoben wird, wobei jedoch die Abscheidungspotentiale der anwesenden Elemente unverändert bleiben. Nachweis und Bestimmung des Mangans sind in diesem Falle unmöglich. Es sind Untersuchungen im Gange, um die beschriebene Erscheinung zu erklären.

Die Auswertung der Welle des Eisens in der Grundlösung P wurde mit 0,8 V Akkumulatorenspannung ausgeführt, um die Welle des Eisens besser von der ersten Welle des Sauerstoffes, der immer in der Lösung anwesend ist, unterscheiden zu können.

Prüfungsmessungen, die mit eigens vorbereiteten Lösungen und mit reinsten Handelsaluminiumproben ausgeführt wurden, haben die Brauchbarkeit und die Genauigkeit des beschriebenen Verfahrens bewiesen.

Die obgenannten Messungen wurden mit einem von der Firma Leybold, Köln, freundlichst zur Verfügung gestellten Polarographen vorgenommen. Wir nehmen die Gelegenheit wahr, um ihr an dieser Stelle unseren Dank auszudrücken.

Schrifttumsverzeichnis.

[1] *H. Hohn*, Chemische Analysen mit dem Polarographen. Berlin 1937.
[2] *L. Lucchi*, Atti X Congr. int. Chim., Roma **3**, 429 (1938).
[3] Chemische Analysen-Methoden für Aluminium und Aluminium-Legierungen, Bureau International des Applications de l'Aluminium. Berlin 1938.
[4] *G. Semerano*, Mikrochem. **25**, 192 (1938).
[5] *G. Semerano*, Il polarografo. Sua teoria e applicazioni. Padova: Draghi, 1933.
[6] *J. Praizler*, Collect. Trav. chim. Tchécoslov. **3**, 406 (1931). — *G. Maassen*, Angew. Chem. **50**, 375 (1937). — *H. Hohn*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43**, 127 (1937). — *S. Knoke*, Angew. Chem. **50**, 728 (1937). — *I. Ustašenko* und *I. Ljalikov*, Zavods. Laborat. **6**, 1934 (1937). — *G. Thanheiser* und *G. Maassen*, Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf **19**, 27 (1937); Arch. Eisenhüttenwes. **10**, 441 (1937). — *P. R. Stout* und *J. Levy*, Collect. Trav. chim. Tchécoslov. **10**, 129 (1938). — *M. Voříšková*, Collect. Trav. chim. Tchécoslov. **11**, 580 (1939). — *M. v. Stackelberg*, *P. Klinger*, *W. Koch* und *E. Kroth*, Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. **2**, 59 (1939).

Zusammenfassung.

Es wird eine polarographische Methode zur Bestimmung von Spuren Kupfer, Cadmium, Nickel, Zink, Eisen und Blei in reinstem Aluminium beschrieben.

Sie besteht in der Abscheidung dieser Metalle als Sulfide aus der basischen Aufschlußlösung der Probe und in der fraktionierten Auflösung als Nitrate in einer ammoniakalischen und in einer saueren Grundlösung.

Grenzkonzentration: 0,00003% jeder Verunreinigung. Genauigkeit: $\pm$ 5% (für größere Mengen: $\pm$ 0,1%).

Riassunto.

Si descrive un metodo polarografico di dosamento delle traccie di rame, cadmio, nichel, zinco, ferro e piombo nell'alluminio più puro del commercio, basato sulla loro separazione come solfuri dalla soluzione alcalina d'intacco del campione e ridissoluzione frazionata come nitrati in una soluzione base ammoniacale e in una acida.

Sensibilità massima del metodo: 0,00003% di ogni impurezza. Precisione: $\pm$ 5%; per quantità maggiori, sino a $\pm$ 0,1%.

Summary (*L*).

A polarographic method of determination of traces of copper, cadmium, nickel, zinc, iron, and lead in the purest aluminium is described.

It consists in the separation of these metals as sulfides from the basic attack of the sample, followed by fractionated dissolution of nitrates in ammonia and in acid medium.

Concentration limit: 0,00003% for each impurity; precision: ± 5% (± 0,1% on larger quantities).

Résumé (*W*).

L'auteur décrit une méthode polarographique pour le dosage de traces de cuivre, de cadmium, de nickel, de zinc, de fer et de plomb dans l'aluminium pur.

Cette méthode consiste en une séparation de ces métaux à l'état de sulfures dans la solution alcaline d'attaque de l'échantillon; on effectue ensuite une dissolution fractionnée comme nitrates en milieu ammoniacal ou acide.

Limite de dilution: 0,00003% de chaque impureté; précision: ± 5% (pour des quantités plus importantes: ± 0,1%).

Aus dem k. Geophysikalischen Institut in Triest, Chemische Abteilung.
Leiter: Prof. Dr. *Mario Picotti*.

Mikroanalyse des Kupfers und seine Bestimmung in einigen Gewässern und Wassertieren der Venezia Giulia.

Von
M. Picotti und **G. Baldassi.**

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 29. März 1941.)

I. Einleitung.

Die fortschreitende Entwicklung mikroanalytischer Methoden von außergewöhnlicher Empfindlichkeit und Genauigkeit sowie das biologische Vorkommen vieler Elemente, deren Gegenwart nicht dem reinen Zufall zuzuschreiben ist, sondern die vielmehr in manchen Organismen konstant, zum Teil diffus, zum Teil nur in einzelnen Organen und Geweben streng lokalisiert beobachtet werden, haben viele Forscher veranlaßt, sich mit diesem Teilgebiet der Biochemie zu beschäftigen. Ihr Ziel war einerseits, unsere Kenntnisse der chemischen Zusammensetzung der Biosphäre zu vervollkommnen, anderseits aber auch die Wirkungen, welche diese in äußerst starker Verdünnung vorkommenden Stoffe im tierischen und pflanzlichen Organismus auszulösen imstande sind, zu überprüfen.

Nach dem Stande der gegenwärtigen Untersuchungen werden für das Leben der Zelle, abgesehen von einigen wenigen bekannten Elementen, die nur für den Aufbau in Betracht kommen, noch einige Metalle als unentbehrlich angesprochen. Letztere üben zum Teil eine katalytische, in positivem Sinne verlaufende biologische Wirkung aus, zum Teil machen sie sich durch eine negative Wirkung im Sinne der von *Naegeli* einigen Metallen (z. B. Silber) zugesprochenen Wirkung gegenüber einigen niederen Organismen, wie Bakterien und Protozoen, bemerkbar.

Die auffallende Verbreitung der Spezien *Astacus fluviatilis* und *pallipes* in den Gewässern der Venezia Giulia und ihr anhaltendes Aussterben in anderen Provinzen Italiens sowie die Schwierigkeit, auf die Versuche zur Wiederbevölkerung oder Anreicherung mit den aus der Provinz Venezia Giulia stammenden Exemplaren dieser Spezies stoßen, haben

in uns den Verdacht erweckt, daß vielleicht der Mangel an irgendeinem dynamischen Faktor dafür verantwortlich zu machen sei. Unsere Aufmerksamkeit richtete sich schon seit geraumer Zeit auf das Kupfer, zu dessen Bestimmung jedoch eine äußerst empfindliche und einwandfreie Identitätsreaktion herangezogen werden muß. Heutzutage stehen uns sowohl in qualitativer als auch in quantitativer Hinsicht mehrere geeignete Reaktionen zur Verfügung.

Es wurden von uns verschiedene Flußwässer und auch darin vorkommende Tiere nach dieser Richtung untersucht, deren Aufzählung sowie Untersuchungsergebnisse wir im Laufe dieser Abhandlung bekanntgeben wollen.

II. Mikroanalytische Methoden der Kupferbestimmung.

M. Delépine[1] hat sich mit den Thiosulfocarbamatsalzen verschiedener Metalle, Kupfer inbegriffen, befaßt. Die dadurch hervorgerufene Reaktion wurde späterhin für die Mikrobestimmung angewendet.

F. Feigl und *R. Stern*[2] beschreiben die Reaktionen von α-Nitroso-β-naphthol mit einigen Schwermetallen, darunter auch Kupfer.

F. L. Hahn und *G. Leimbach*[3] schlagen für die Identifizierung von Kupfer die positiv katalytische Wirkung vor, die dieses Metall in Gegenwart von Thiosulfaten auf die Reduktion des Eisen(III)-Ions zu Eisen(II)-Ion ausübt. Nach *F. Feigl* beträgt die Erfassungsgrenze 0,02 γ, die Grenzkonzentration $4 \cdot 10^{-7}$.

F. Feigl[4] hat das α-Benzoinoxim zur Untersuchung auf Kupfer eingeführt. Dieses Reagens erzeugt mit Kupfersalzen bei alkalischer Reaktion (mit Ammoniak) einen grünen Niederschlag. Die Grenzkonzentration ist $2 \cdot 10^{-6}$, die Erfassungsgrenze 0,1 γ.

F. Feigl und *F. Neuber*[5] erhielten durch Reduktion der Phosphormolybdänsäure mittels Kalium-Kupfer(I)-cyanids ein niedriges Molybdänprodukt. Diese Reaktion ermöglicht die Anwendung der genannten Säure zur Mikrobestimmung des Kupfers mit einer Erfassungsgrenze von 1,3 γ; die Grenzkonzentration ist $2{,}8 \cdot 10^{-5}$.

---

[1] *M. Delépine*, Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 643 (1908); durch Chem. Zbl. **1908 II**, 231.

[2] *F. Feigl* und *R. Stern*, Z. analyt. Chem. **60**, 31 (1921). — *W. Böttger*, Mikrochem., *Emich*-Festschrift, 28 (1930).

[3] *F. L. Hahn* und *G. Leimbach*, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 3070 (1922). — *F. Feigl*, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 3. Aufl. Leipzig 1938. S. 455 (späterhin als „Qual. Analyse" zitiert).

[4] *F. Feigl*, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 2032 (1923); Mikrochem. **1**, 76 (1923); Qual. Analyse, S. 177.

[5] *F. Feigl* und *F. Neuber*, Z. analyt. Chem. **62**, 376 (1923). — *F. Feigl*, Qual. Analyse, S. 180.

Pr. Rây und *R. M. Rây*[1] verwerten den schwarzen Niederschlag des Salzes, das bei Einwirkung von Rubeanwasserstoffsäure auf ammoniakalische oder höchstens leicht saure Lösungen von Kupfersalzen entsteht. Die Erfassungsgrenze beläuft sich auf 0,006 γ, die Grenzkonzentration auf $4 \cdot 10^{-7}$.

F. Feigl und *F. Neuber*[2] schlagen eine Auswertung der Färbung vor, die durch die Oxydation von Benzidin in Anwesenheit von Kupfer(II)-salzen und von Alkalihalogeniden entsteht. Die Erfassungsgrenze ist 0,6 γ, die Grenzkonzentration $13{,}3 \cdot 10^{-6}$.

R. Montequi[3] empfahl die Reaktion, die Kupfersalze mit Ammonium-Quecksilberrhodanid bei Anwesenheit von Zinksalzen auslösen: die Erfassungsgrenze schwankt dabei von 0,1 bis zu 0,3 γ, die Grenzkonzentration von 2 bis zu $6 \cdot 10^{-6}$.

O. Funakoshi[4] wies auf die Anwendung von p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin wegen seiner besonderen Eignung zur Identifizierung von Kupfer(I)-salzen hin: Erfassungsgrenze 0,62 γ, Grenzkonzentration $12{,}5 \cdot 10^{-6}$.

S. G. Clarke und *B. Jones*[5] benützten Dimethylglyoxim in oxydierender Lösung zum Nachweis von Kupfer.

F. Ephraim[6] verwendete die Reaktion von Salicylaldoxim mit essigsauren Kupfersalzlösungen, wobei er eine Erfassungsgrenze von 0,5 γ und eine Grenzkonzentration von $1 \cdot 10^{-5}$ feststellte.

F. Feigl und *H. J. Kapulitzas*[7] weisen darauf hin, daß Rubeanwasserstoffsäure auch mit Kobalt und Nickel reagiert. Trotzdem können bei Anwesenheit großer Mengen dieser beiden Metalle kleinste Kupfermengen nachgewiesen werden, weil die Kapillarerscheinungen, die den drei Metallen eigen sind, voneinander abweichen. So können 0,05 γ Kupfer in Anwesenheit von 0,02 g Nickel bei einer Grenzkonzentration

---

[1] *Pr. Rây* und *R. M. Rây*, Quart. J. Ind. Chem. Soc. **3**, 118 (1926); durch Chem. Zbl. **1926 II**, 2158. — *Pr. Rây*, Z. analyt. Chem. **79**, 94 (1930). — *F. Feigl*, Qual. Analyse, S. 182.

[2] *F. Feigl* und *F. Neuber*, Z. analyt. Chem. **62**, 375 (1923). — *F. Feigl*, Qual. Analyse, S. 179.

[3] *R. Montequi*, An. Soc. españ. Fisica Quím. **25**, 52 (1927); durch Chem. Zbl. **1927 I**, 2453. — Vgl. *F. Feigl*, Mikrochem. **7**, 16 (1929). — *F. Feigl*, Qual. Analyse, S. 181.

[4] *O. Funakoshi*, Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ., Ser. A **12**, 155 (1929); durch Chem. Zbl. **1929 II**, 1330. — *F. Feigl*, Qual. Analyse, S. 184.

[5] *S. G. Clarke* und *B. Jones*, Analyst **54**, 333 (1929); durch Chem. Zbl. **1929 II**, 1186.

[6] *F. Ephraim*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1928 (1930); **64**, 1210, 1215 (1931). — *W. Reif*, Mikrochem. **9**, 424 (1931); Z. analyt. Chem. **88**, 38 (1932). — *F. Feigl*, Qual. Analyse, S. 178.

[7] *F. Feigl* und *H. J. Kapulitzas*, Mikrochem. **8**, 239 (1930). — *F. Feigl*, Qual. Analyse, S. 182.

von $1 \cdot 10^{-6}$ nachgewiesen werden, bzw. 0,25 γ Cu in Anwesenheit von 500 γ Co (in essigsaurer Lösung) bei einer Erfassungsgrenze von $5 \cdot 10^{-6}$. Bei ausschließlicher Anwesenheit von Kobalt ist die Erfassungsgrenze 0,05 γ Cu in Anwesenheit von 1000 γ Co und die Grenzkonzentration $1 \cdot 10^{-6}$.

H. Fischer[1] empfiehlt Diphenylthiocarbazon (Dithizon), das mit vielen Schwermetallen reagiert. Diese Reaktion ist für Kupfer äußerst selektiv und gibt gute Resultate, sofern nicht Edelmetalle oder Quecksilber anwesend sind; die Erfassungsgrenze ist 0,03 γ, die Grenzkonzentration $6 \cdot 10^{-7}$.

Th. Callan und *J. A. Russel Henderson*[2] führten für die Kupferbestimmungen das diäthyldithiocarbaminsaure Natrium ein. Dieses Reagens spricht auf Kupfer mit größter Empfindlichkeit und hinreichender Selektivität an. Mehrere Autoren stellten einen positiven Ausfall der Reaktion bei einer Grenzkonzentration von $1 \cdot 10^{-8}$ fest.

A. Emmerie[3] schlug für Mikrobestimmungen des Kupfers das Urobilin bei einer Erfassungsgrenze von 0,011 bis 0,0001 mg und einer Grenzkonzentration von $5 \cdot 10^{-8}$ vor.

St. Ansbacher, *R. E. Remington* und *F. Bartow Culp*[4] befaßten sich bei den Xanthogenatmikrobestimmungen des Kupfers mit dem *Biazzo*-Reagens und mit der 1,8-Dihydroxyl-2-nitroso-3,6-naphtholdisulfosäure.

Uichiro Sarata[5] benützte für Kupferbestimmungen Kryogenin „Lumière", wobei sich eine Erfassungsgrenze von 0,0005 bis 0,03 mg Cu ergab.

R. Berg und *H. Küstenmacher*[6] schlugen 5,7-Dibrom-8-oxychinolin für die Kupferbestimmung vor.

E. Lasausse und *L. Frocrain*[7] wenden die von *M. Delépine* und *Fleury Marque* befürworteten Kupferbestimmungen mit thiosulfocarbaminsaurem Natrium an.

R. Juza und *R. Langheim*[8] führten Mikrobestimmungen von kolloidalem Kupfer mit Eisen(II)-cyanid aus.

---

[1] *H. Fischer*, Mikrochem. **8**, 319 (1930); Z. angew. Chem. **42**, 1025 (1929). — *F. Feigl*, Qual. Analyse, S. 183. — *R. Strohecker*, *H. Riffart* und *J. Haberstock*, Z. Unters. Lebensmittel **74**, 155 (1937); durch Chem. Zbl. **1937 II**, 3684.

[2] *Th. Callan* und *J. A. Russel Henderson*, Analyst **54**, 650 (1929); durch Chem. Zbl. **1930 II**, 2923.

[3] *A. Emmerie*, Chem. Weekbl. **27**, 552 (1930); durch Chem. Zbl. **1930 II**, 3060.

[4] *St. Ansbacher*, *R. E. Remington* und *F. Bartow Culp*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **3**, 314 (1931); durch Chem. Zbl. **1932 II**, 2343.

[5] *Uichiro Sarata*, Jap. J. med. Sci., Sect. II **2**, 247 (1933); durch Chem. Zbl. **1935 II**, 728.

[6] *R. Berg* und *H. Küstenmacher*, Z. anorg. allg. Chem. **204**, 215 (1932); durch Chem. Zbl. **1932 I**, 2069.

[7] *E. Lasausse* und *L. Frocrain*, J. Pharmac. Chim. (8), **23** (128), 77 (1936); durch Chem. Zbl. **1936 I**, 4772.

[8] *R. Juza* und *R. Langheim*, Angew. Chem. **50**, 255 (1937); durch Chem. Zbl. **1937 II**, 2038.

Diesen kurzen Andeutungen gemäß sind wir imstande, die folgende Tabelle anzuführen, die Erfassungsgrenze und Grenzkonzentration der einzelnen Verfahren im Sinne *Feigls* angibt, sofern sie für die Kupfermikrobestimmung in Betracht kommen.

Tabelle I.

Reagens	Grenzkonzentration	Erfassungsgrenze
Eisen(III)-salz—Thiosulfat	$4 \cdot 10^{-7}$	0,02 γ
Benzoinoxim	$2 \cdot 10^{-6}$	0,1 „
Molybdänblau	$2{,}8 \cdot 10^{-5}$	1,3 „
Rubeanwasserstoffsäure	$4 \cdot 10^{-7}$	0,006 „
Benzidin	$13{,}3 \cdot 10^{-6}$	0,6 „
Ammonium-Quecksilberrhodanid	2 bis $6 \cdot 10^{-6}$	0,1 bis 0,3 γ
p-Dimethylamino-benzylidenrhodanin	$12{,}5 \cdot 10^{-6}$	0,62 γ
Salicylaldoxim	$1 \cdot 10^{-5}$	0,5 „
Rubeanwasserstoffsäure für die Kapillaritätskontrolle in Gegenwart von Ni und Co	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$	0,05 bis 0,25 γ
Diphenylthiocarbazon	$6 \cdot 10^{-7}$	0,03 γ
Diäthyldithiocarbaminsaures Natrium	$1 \cdot 10^{-8}$	0,01 „
Urobilin	$0{,}5 \cdot 10^{-7}$	0,01 bis 0,0001 mg
Kryogenin Lumière		0,03 bis 0,0005 „

Aus den oben angeführten Werten geht die große Empfindlichkeit des diäthyldithiocarbaminsauren Natriums hervor, das als Reagens bei der Mikrobestimmung des Kupfers überdies noch etliche andere Vorteile bietet.

III. Mikrobestimmung des Kupfers mit diäthyldithiocarbaminsaurem Natrium.

Die Methode der Kupferbestimmung mit diäthyldithiocarbaminsaurem Natrium wurde, wie schon erwähnt, von *Th. Callan* und *J. A. R. Henderson* vorgeschlagen.

Dieses Reagens (das wir der Kürze halber „*Diäthyldithion*“ nennen wollen), erzeugt in verdünnten Kupfersulfatlösungen eine braune Färbung, die sich nach einiger Zeit in Form eines braunen Niederschlages auf dem Boden des Gefäßes ansammelt. Die Empfindlichkeit der Reaktion kann als extrem bezeichnet werden. Nach einigen Untersuchungsproben konnten wir feststellen, daß die Reaktion mit dem Stufenphotometer von *Pulfrich* (Zeiß) noch bei einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-10}$ (Anwendung der 25-cm-Küvette) nachweisbar ist, während sie bei einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-10}$ negativ ausfällt; die dieser Konzentration entsprechenden Kupfermengen sind 0,01 bis 0,1 γ Kupfer.

Obwohl das Diäthyldithion eine äußerst große Empfindlichkeit gegen Kupfer aufweist, darf nicht übersehen werden, daß es auch mit anderen

Metallen reagiert. *Callan* und *Henderson* empfahlen bereits die Entfernung dieser Metalle sowie auch die Ausführung der Reaktion in ammoniakalischer Lösung, wobei sie 0,1%ige wäßrige Kupfersalzlösung bei 100 ccm Endvolumen mit 10 ccm des Reagens in graduierten *Neßler*-Zylindern untersuchten.

L. A. Haddock und *Norman Evers*[1] bewirkten die Abtrennung von anderen Metallen durch Ausschütteln des Kupfersalzes mit Tetrachlorkohlenstoff.

W. D. McFarlane[2] führte einwandfreie Kupfermikrobestimmungen mit Diäthyldithion aus.

McFarlane benützte für seine colorimetrischen Untersuchungen mit Diäthyldithion Amylalkoholextrakte, da das Diäthyldithionkupfersalz in Amylalkohol leichter löslich ist als in Wasser. In Wasser übersteigt die Grenzkonzentration nicht 0,015 mg/10 ccm. Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff extrahieren den erzeugten Farbstoff ebenfalls einigermaßen, jedoch entschieden schlechter als Amylalkohol, für den strenge Proportionalität zwischen Kupfergehalt und Farbtönung gilt; das Eisen wurde von *McFarlane* aus dem biologischen Material mit Natriumpyrophosphat entfernt.

R. W. Thatcher[3] zieht Isoamylalkohol dem Amylalkohol vor.

H. W. Moseley, A. G. Rohwer und *M. C. Moore*[4] führen die Bestimmungen in wäßrigen Lösungen durch, denen sie Traganthgummi oder Gelatine als Schutzkolloid zusetzen.

E. Laget[5] wies bei der Kupferfällung auf die Auswirkung anwesender Schwermetalle hin, die ebenfalls mit Diäthyldithion reagieren.

Die Kupferbestimmung mit Diäthyldithion wurde von *N. Schoorl*[6] bei Wasser, von *Folke Nydahl* bei Heu,[7] von *Garsten Olsen*[8] in chemischen Agraruntersuchungen angewendet u. a. m.[9]

---

[1] *L. A. Haddock* und *Norman Evers*, Analyst **57**, 495 (1932); durch Chem. Zbl. **1932 II**, 2493.

[2] *W. D. McFarlane*, Biochemic. J. **26**, 1022 (1932); durch Chem. Zbl. **1933 I**, 3749.

[3] *R. W. Thatcher*, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4524 (1933); durch Chem. Zbl. **1934 I**, 1528.

[4] *H. W. Moseley, A. G. Rohwer* und *M. C. Moore*, Science (New York) **79**, 507 (1934); durch Chem. Zbl. **1934 II**, 2255.

[5] *E. Laget*, Ann. Chim. analyt. Chim. appl. (3), **17**, 145 (1935); durch Chem. Zbl. **1935 II**, 2708.

[6] *N. Schoorl*, Chem. Weekbl. **29**, 338 (1932); durch Chem. Zbl. **1932 II**, 907.

[7] *Folke Nydahl*, Z. analyt. Chem. **116**, 315 (1939); durch Chem. Zbl. **1939 II**, 2183.

[8] *Garsten Olsen*, C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Sér. chim. **23**, 37 (1939); durch Chem. Zbl. **1939 II**, 3301.

[9] *P. Karsten*, Pharmac. Weekbl. **72**, 1327 (1935); durch Chem. Zbl. **1936 I**, 3368.

IV. Spektrophotometrie des diäthyldithiocarbaminsauren Kupfers, das aus reinen Lösungen gewonnen wurde.

Th. Callan und *J. A. R. Henderson* empfahlen nach der Einführung des Diäthyldithions als spezifisches Reagens für Kupfer dessen Anwendung in der Colorimetrie. Jedoch gaben die in diesem Sinne ausgeführten Bestimmungen und Untersuchungen keine genauen und einwandfreien Resultate. *Moseley* und *Caollas* schlugen vor, den zu untersuchenden Lösungen Schutzkolloide zuzusetzen. *Haddock-Evers* und *Folke Nydall* führten colorimetrische Untersuchungen an Extrakten durch und benützten als Extraktionsmittel Tetrachlorkohlenstoff. *Farlane* extrahierte mit Amylalkohol, *Thatcher*, wie erwähnt, mit Isoamylalkohol.

Die verwendeten Colorimeter bestanden zum Teil aus gewöhnlichen *Neßler*-Röhren, zum Teil wurde das Colorimeter von *Dubosque* zu diesem Zwecke benützt.

Für unsere Untersuchungen verwendeten wir das Stufenphotometer von *Pulfrich* (Zeiß). Es erübrigt sich an dieser Stelle naturgemäß eine Beschreibung des Aufbaues des Instruments und seiner Handhabung, und wir verweisen gegebenenfalls auf die von der Firma Zeiß herausgegebene „Anleitung" sowie auf die zahlreichen diesbezüglichen Abhandlungen (ungefähr 2000) einer großen Reihe von Autoren, die sich dieses Instruments bei der colorimetrischen Analyse in äußerst vorteilhafter Weise bedienten.

Für unsere Bestimmungen verwendeten wir Lösungen von wechselnden Kupferkonzentrationen, wobei wir von einer Stammlösung ausgingen, die 0,3928 g reinstes Kupfersulfat ($CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$) im Liter enthielt. Der Gehalt dieser Stammlösung an metallischem Kupfer war somit 0,1 g im Liter. Die daraus hergestellten Lösungen hatten die in der folgenden Tabelle II angeführten Konzentrationen.

Tabelle II.

Lösung	a	b	c	d	e	f	g
γ Cu/ccm	100	10	1	0,1	0,01	0,001	0,0001
Konzentration	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}

Durch einige Vorversuche wurden wir mit den technischen Erfordernissen bekannt, die von uns zwecks Erzielung einer gleichmäßigen und den Konzentrationen der einzelnen Lösungen entsprechenden Verteilung des aufgelösten Kupfersalzes beobachtet werden mußten. Abgesehen von den üblichen und bekannten Vorschriften über Anfertigung von genau eingestellten Lösungen wurden diese durchwegs periodisch und sehr häufig geschüttelt. Ferner wurde besonders darauf geachtet, daß eine frisch angefertigte Lösung frühestens nach 24 Stunden, und bei stärkeren Verdünnungen sogar erst nach einigen Tagen benützt wurde.

Tabelle III.

Filter*	43	45	47	50	53	55	57	61
Konzentration** 10^{-10} ...	Negativ							
Konzentration 10^{-9}	92	90,7	88	87,5	93,5	97	97	99***
Konzentration 10^{-8}	91,8 (—1,430)	90,5 (—1,364)	89,5 (—1,318)	89,2 (—1,305)	97,5 (—1,968)	97 (—1,878)	99 —	99,5 —
Konzentration 10^{-7}	64 (—0,712)	62,6 (—0,691)	68,6 (—0,786)	75,1 (—0,905)	83,9 (—1,118)	86,5 (—1,201)	92,9 (—1,495)	97 (—1,878)
Konzentration 10^{-6}	— —	0,03 (∼0,600)	0,05 (∼0,500)	0,7 (0,374)	7,0 (0,063)	14,4 (—0,075)	25 (—0,220)	38,5 (—0,382)
Konzentration 10^{-5}	Unmöglich							

* Bekanntlich gibt beim *Pulfrich*schen Stufenphotometer die Filterzahl der Serie S mit 10 multipliziert ungefähr die Wellenlänge der maximalen Durchsichtigkeit derjenigen Banden (einige Zehner Millimikron) an, für die das Filter am durchsichtigsten ist (im sehoptischen Schwerpunkte).

** Schichtdicke 25 cm; 135 ccm Kupferlösung der Konzentration 10^{-10} bis 10^{-5}; 1 ccm 2 n-Ammoniak und 15 ccm Diäthyldithionnatrium (0,5%ig); sofortige colorimetrische Ablesung.

*** Mittel von fünf Ablesungen.

Mit dieser uns zur Verfügung stehenden Konzentrationsserie (Tabelle II) waren wir in der Lage, mittels Pipette oder Kolben (genaue Kontrolleichung) die entsprechenden Kupfermengen abzumessen und weiterzuverarbeiten.

Der erste Abschnitt unserer Versuchsreihe hatte den Zweck, das für die colorimetrische Untersuchung wäßrig-ammoniakalischer Diäthyldithionkupfer-Lösungen vorteilhafteste und empfindlichste Filter zu ermitteln. Die betreffenden Beobachtungsergebnisse sind in der Tabelle III angegeben.

An Hand dieser Daten waren wir in der Lage, den Extinktionskoeffizienten und den entsprechenden Logarithmus der Tabelle III zu berechnen, wodurch die Ausführung der Kurven (Abb. 1a) ermöglicht

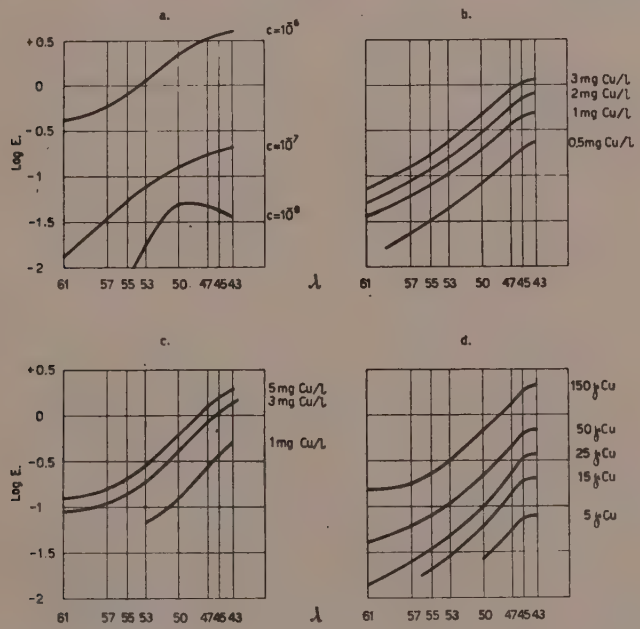


Abb. 1.

wurde. Diese stellen die typischen Farbkurven für Diäthyldithionkupfer bei verschiedenen Konzentrationen dar. Die entschieden geringe Ähnlichkeit der Kurven bedeutet, daß man, wenigstens bei den experimentell erfaßten Konzentrationen, mit einer beschränkten Aufrechterhaltung des *Beer-Lambert*schen Gesetzes zu rechnen hat.[1]

[1] Bekanntlich wird beim *Pulfrich*schen Stufenphotometer die Stärke des Lichtfeldes mittels einer Mikrometerschraube verändert, die sich auf

Aus den vorher beschriebenen Versuchen ging einwandfrei hervor, daß das S/43-Filter für die colorimetrischen Untersuchungen am besten geeignet ist und daß in Anbetracht der schwachen Empfindlichkeit des Auges für dieses Filter (violett) das nächstliegende Filter S/45 (himmelblau) herangezogen werden kann. Im folgenden führten wir Untersuchungen zum Teil mit dem Filter S/43 durch. Die Ablesungen erfolgten in 25-cm-Küvetten, enthaltend 135 ccm Kupferlösung, 1 ccm 2 n-Ammoniak und 10 ccm Diäthyldithionnatrium: die zahlenmäßigen Ergebnisse sind das Mittel von zweimal sechs Ablesungen (davon sechs von der Helligkeit zur Dunkelheit und sechs in umgekehrter Richtung).

Konzentration ...	10^{-9}	$10^{-8,5}$	10^{-8}	$10^{-7,5}$	10^{-7}	$10^{-6,5}$	10^{-6}
Mittelwert	94,6	93	92,5	80,8	66	40	0,70
γ Cu[1]	0,135	0,675	1,35	6,75	13,5	67,5	135

einer quadratischen Blende in diagonaler Richtung auswirkt, indem eine Verschiebung von zwei rechtwinklig eingekerbten Spaltbacken vorgenommen wird.

Die Lichtstärke (I) variiert von einem Maximum (1) der Öffnung bis zu einem Minimum (0), wobei die Drehung der Trommel um einen Winkel α als Funktion von I der bekannten Formel $\alpha = 360° \sqrt{I}$ entspricht (für α von 0° bis 360° und für I von 0 bis 1).

Den an der Trommel angebrachten Teilstrichen sind die Werte der Durchlässigkeit in Prozenten zu entnehmen (D%-Teilung). Der dazugehörige Extinktionswert (E) wird nach der Gleichung $E = \log \frac{1}{D}$ berechnet.

Das *Lambert*sche Absorptionsgesetz wird durch die Formel $I = I_0 \cdot 10^{-Ks}$ oder $K = \frac{1}{s} \log \frac{I_0}{I}$ dargestellt, wobei I_0 die einfallende Intensität und I die Intensität des die Schichtdicke (in Zentimetern) durchlaufenden Lichtes bedeutet; K entspricht dem Extinktionskoeffizienten (gleichbedeutend der Extinktion für die Schichtdicke = 1 cm). Es ist demnach $K = \frac{E}{s}$ oder $K = \frac{1}{s} \log \frac{1}{D}$.

Nun ist der Extinktionskoeffizient nach dem *Beer*schen Gesetz der Konzentration (c) der zu untersuchenden Lösung proportional, und zwar ist $K = cK'$, in welcher Formel K' den molaren Extinktionskoeffizienten bedeutet, wenn c in Mol/l angegeben ist.

Wir erhalten somit für die vereinigten Absorptionsgesetze von *Beer* und *Lambert* den folgenden Ausdruck $I = I_0 \cdot 10^{-K'cs}$, und durch entsprechende Umwandlung $\log K = \log \frac{1}{s} + \log E$.

Wenn die Messung der Lösung nacheinander in mehreren Spektralgebieten vorgenommen wird, dann findet eine Änderung der Lichtdurchlässigkeit in Abhängigkeit von der Wellenlänge nur soweit statt, als die Schichtdicke bzw. Konzentration gleichbleiben. Die graphischen Darstellungen solcher Lichtdurchlässigkeitswerte ($\log E$) stellen die sogenannten typischen Farbkurven dar, die bei entsprechender Änderung von Schichtdicke oder Konzentration einen parallelen Verlauf haben müssen, solange das *Beer*sche Gesetz seine Gültigkeit behält.

[1] Absolute Kupfermenge im Küvetteninhalt.

Die graphische Darstellung entspricht der Kurve von Abb. 2, deren Ungleichmäßigkeit, ebenso wie die der typischen Farbkurven, eine colorimetrische quantitative Bestimmung der Reaktion des diäthyl-

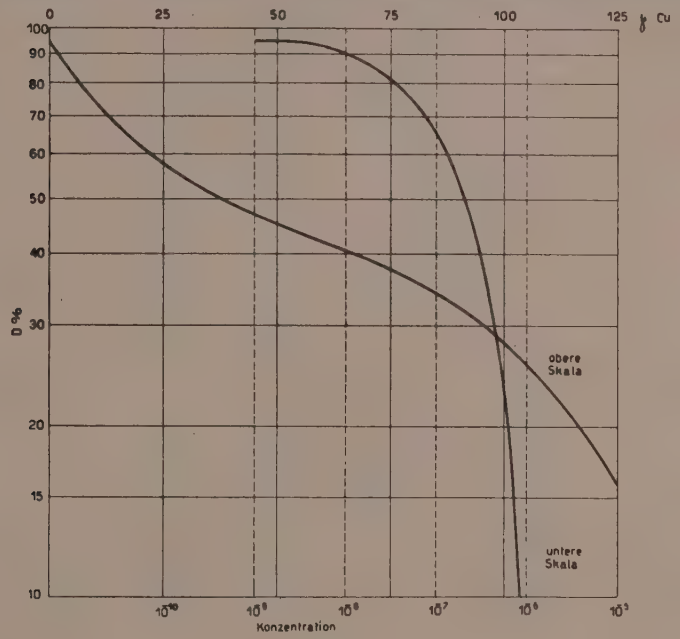


Abb. 2.

dithionsauren Kupfers in wäßriger Lösung nicht ratsam erscheinen läßt. Wohl aber kann man durch direkten Vergleich von Proben mit bekanntem wechselndem Kupfergehalt colorimetrieren, wenn man die Kupferproben sofort nach der Herstellung auswertet, also bevor noch in der Diäthyldithionkupfer-Suspension Ausfällungen oder Agglutinationen beobachtet werden können. Nach *Farlane* beträgt die Löslichkeit des Diäthyldithionkupfers nur 15 γ in 10 ccm.

Es ist einleuchtend, daß eine colorimetrische Bestimmung mit einer dem *Beer-Lambert*schen Gesetze nicht folgenden Farblösung nicht durchgeführt werden kann. Dieser Fall ergibt sich, wenn keine echte wäßrige Lösung von diäthyldithionsaurem Kupfer vorliegt, sondern eine Suspension, die nach kurzer Zeit in Flocken ausfällt und sich auf dem Boden des Gefäßes niedersetzt.

Um solchen Schwierigkeiten vorzubeugen, haben wir versucht, echte Kupfersalzlösungen herzustellen. Es ist ja bekannt, daß derartige or-

Tabelle IV.

Benützte Cu-Lösung	Reagenzien	Lösungsmittel	Bemerkungen	Anwendbarkeit
50 ccm 10^{-5}	1 ccm 2 n-NH_3, 10 ccm Diäthyldithion	100 ccm Äther	Extraktion vollkommen und rasch. Sehr schnelle und scharfe Trennung der Flüssigkeiten	Sehr gut
		100 ccm Chloroform	Extraktion nimmt auch bei energischem Schütteln ziemlich viel Zeit in Anspruch. Die Trennung der Flüssigkeiten geht langsam vor sich. Das Lösungsmittel bleibt trübe infolge Anwesenheit kleinster Wassertröpfchen	Fast ungeeignet, zeitraubend
		100 ccm Äther und Chloroform	Diese Extraktion bewährt sich besser als mit Chloroform allein. An der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten entwickelt sich eine gefärbte Trübung	Besitzt keine Vorteile vor Äther allein
		100 ccm Isoamylalkohol	Extraktion rasch und vollkommen	Sehr gut
		100 ccm Amylacetat	Extraktion rasch und vollkommen. Die Extraktionsflüssigkeit bleibt jedoch längere Zeit trübe infolge Anwesenheit kleinster Wassertröpfchen	Mäßig und zeitraubend
		100 ccm Benzol	Extrahiert nicht	Ungeeignet
		100 ccm Tetrachlorkohlenstoff	Äußerst langsam und unvollständig	Ungeeignet
		100 ccm Trichloräthylen	Extrahiert nicht	Ungeeignet

Benützte Cu-Lösung	Reagenzien	Lösungsmittel	Bemerkungen	Anwendbarkeit
50 ccm 10^{-5}	1 ccm 2 n-NH_3, 10 ccm Diäthyldithion	100 ccm Schwefelkohlenstoff	Extrahiert wenig; Extrakt trübe	Ungeeignet
		100 ccm Leichtbenzin (65°)	Extraktion gelingt gut und ziemlich rasch. Extraktionsprodukt ist jedoch trübe und hellt erst nach einigen Stunden auf	Mäßig geeignet; zeitraubend
		100 ccm Toluol	Partielle Extraktion mit schwachroter Nachfärbung*	Ungeeignet
		100 ccm Xylol	Wie Toluol	Ungeeignet
		100 ccm Paraffinöl	Die Extraktion ist fast vollständig; das Öl bleibt jedoch mehrere Stunden trübe	Ungeeignet
		100 ccm Essigester	Die Extraktion gelingt rasch und vollständig	Sehr geeignet

* Alle übrigen Extraktionsprodukte sind mehr oder weniger intensiv gelbgrün gefärbt.

ganische Metallverbindungen sehr häufig in organischen Lösungsmitteln löslich sind, und wir haben uns daher in quantitativer und qualitativer Hinsicht mit den Löslichkeitsverhältnissen und den Extraktionsmöglichkeiten des diäthyldithionsauren Kupfers in einigen organischen Lösungsmitteln befaßt.

Die diesbezüglichen Resultate sind in der Tabelle IV zusammengefaßt.

Bei der Überprüfung der in der Tabelle IV angeführten Resultate fanden wir es zweckmäßig, uns bei den colorimetrischen Bestimmungen mittels des *Pulfrich*schen Stufenphotometers auf die drei folgenden Extraktionsmittel zu beschränken: Äthyläther, Isoamylalkohol und Essigester.

1. Colorimetrie des diäthyldithionsauren Kupfers unter Anwendung von Äthyläther.

Einige Vorproben verfolgten nur den Zweck, das für die Colorimetrie geeignetste Filter ausfindig zu machen. Aus dieser Voruntersuchung ging hervor, daß die Filter S/43 und S/45 fast die gleiche Eignung besitzen. Aus

den bereits angeführten Gründen (der größeren Empfindlichkeit und der leichteren Ablesung) haben wir das Filter S/45 verwendet, auf das sich die folgenden Ablesungen beziehen.

Eine nicht zu vernachlässigende Fehlerquelle in der Ablesung der colorimetrischen Werte ergibt sich aus der Flüchtigkeit einiger Lösungsmittel, die eine Vertiefung der Farbstärke der zu colorimetrierenden Lösung bewirkt und rascheste Ablesung erforderlich macht.

Nach zahlreichen Proben und Voruntersuchungen haben wir uns folgende Technik zurechtgelegt:

Eine mit der Pipette genau abgemessene Menge der Kupfersalzlösung (in der sich eine bestimmte Kupfermenge befindet) wurde mit 2 n-Ammoniaklösung alkalisch gemacht, mit einer Diäthyldithionlösung versetzt und 2 Minuten lang in einem Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt. Dann ließen wir die Schichten während 2 Minuten sich abtrennen, worauf die wäßrige, kein Lösungsmittel enthaltende Flüssigkeit in einen zweiten Scheidetrichter gebracht und neuerlich mit einer gleich großen Menge Äther ausgeschüttelt wurde. Der ätherische Extrakt des ersten Scheidetrichters wurde in einen geeichten Meßkolben übergeführt und der ätherische Extrakt des zweiten Scheidetrichters, nach Ablassen der ätherfreien darunterstehenden wäßrigen Schicht, in den ersten Scheidetrichter gebracht, um etwa an den Wänden haftende gefärbte Lösungsreste (der ersten Ausschüttelung) zu erfassen. Nun wurde auch dieser Extrakt in den Meßkolben gebracht, worauf mit dem reinen Lösungsmittel bis zur Marke aufgefüllt wurde. Es braucht nicht erwähnt zu werden, daß man den Äther vor der Benützung mehrmals destillieren muß, um ihn von allen färbenden Verunreinigungen zu befreien.

Bei allen Operationen ist peinlichste Sauberkeit sämtlicher Glasbehälter und größte Genauigkeit bei der Arbeit unbedingt nötig, denn für die Stufencolorimetrie ist eine Trübung des zu untersuchenden Mediums gleichbedeutend mit Verstärkung der Farbtiefe.

Der ätherische Diäthyldithionkupfer-Extrakt ist braungrün gefärbt. Die Färbung ist auch ziemlich lange beständig, so daß der Extrakt noch einige Stunden nach erfolgter Extraktion colorimetrisch untersucht werden kann. Nach Ablauf von 24 Stunden ist es jedoch nicht mehr ratsam, Messungen auszuführen.

Die einzelnen Kupfermengen wurden den schon erwähnten Kupferlösungen entnommen. Durch Zugabe von 1 ccm 2 n-Ammoniak wurde die betreffende Lösung alkalisch gemacht und weiterhin mit 2 ccm 0,5%iger Diäthyldithionlösung versetzt, sofern der Kupfergehalt 100 γ nicht übertraf. Größere Kupfermengen enthaltende Lösungen wurden mit 4 bis 6 ccm 0,5%iger Diäthyldithionlösung versetzt. Wir extrahierten zweimal mit Äther (ungefähr 20 ccm) und brachten die Extrakte auf das Endvolumen von 50 ccm. Die erzielten Resultate sind in der Tabelle V eingetragen.

Tabelle V.

Volumen und Konzentration der Lösung	Anwesende Cu-Menge in γ	Verdünnung in Äther ccm	Cu im Liter der Lösung in Äther	S/43	S/45	S/47	S/50	S/53	S/55	S/57	S/61
25 ccm; 10^{-7}	2,5	50	50 γ	—	92	—	—	—	—	—	—
25 ccm; 10^{-6}	25	50	500 γ	60 (—0,654)	65 (—0,728)	75 (—0,903)	81 (—1,039)	86 (—1,184)	94 (—1,571)	95 (—1,652)	—
50 ccm; 10^{-6}	50	50	1 mg	34 (—0,329)	33 (—0,317)	47 (—0,484)	66 (—0,744)	79 (—0,990)	85 (—1,151)	~85 (—1,151)	92 (—1,441)
100 ccm; 10^{-5}	100	50	2 mg	15,5 (—0,092)	20,1 (—0,157)	30 (—0,282)	57 (—0,612)	74 (—0,883)	80 (—1,014)	84 (—1,121)	89 (—1,296)
150 ccm; 10^{-5}	150	50	3 mg	7,2 (+0,059)	9 (+0,019)	16,4 (—0,105)	44 (—0,448)	61 (—0,668)	68 (—0,776)	78 (—0,967)	83 (—1,092)
200 ccm; 10^{-5}	200	50	4 mg	—	4,3	—	—	—	—	—	—
250 ccm; 10^{-5}	250	50	5 mg	—	~2,4	—	—	—	—	—	—

An Hand der Tabelle V haben wir die Kurve *A* der Abb. 3 und die entsprechende typische Farbkurve für das in Äthyläther extrahierte diäthyldithionsaure Kupfer gezeichnet (Abb. 1 b, S. 85). Die immer wieder

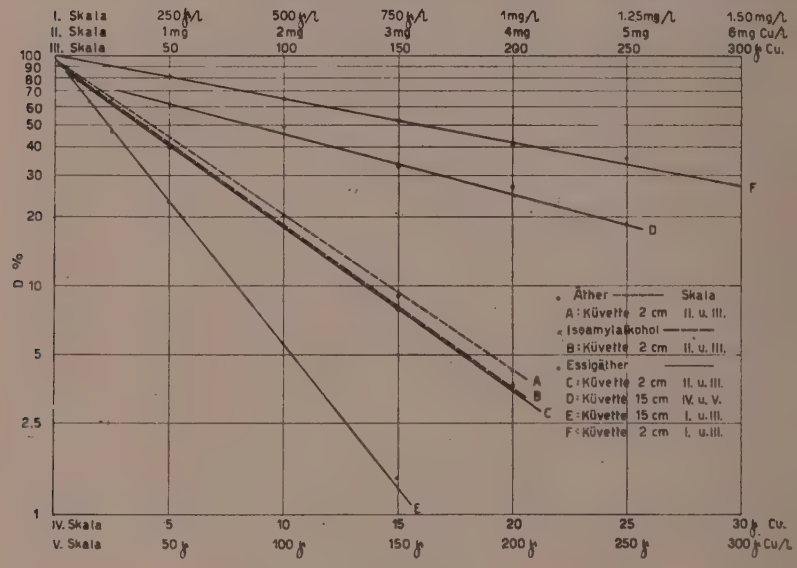


Abb. 3.

befriedigende Regelmäßigkeit der einzelnen Beobachtungen der Kurven und der auffallend parallele Verlauf der typischen Farbkurven für einen Gehalt von 0,5, 1, 2 und 3 mg an diäthyldithionsaurem Kupfer sind ein sicherer Beweis für die Gültigkeit des *Beer*schen Gesetzes. Die colorimetrische Bestimmung des Kupfers in Äthyläther erscheint also empfehlenswert, wenn man von der rasch eintretenden Verdunstung des Extraktionsmittels und von den daraus entstehenden Abweichungen der Konzentration absieht und nicht aus diesen Gründen die Verwendung eines anderen, stabileren Extraktionsmittels vorzieht.

2. Colorimetrie des diäthyldithionsauren Kupfers unter Anwendung von Isoamylalkohol.

Das zweite Extraktionsmittel, das für unsere Versuche verwendet wurde, ist Isoamylalkohol, wobei wir in genau derselben Weise wie beim Äthyläther vorgingen. Isoamylalkohol hat vor dem Äther den Vorzug einer bedeutend haltbareren Färbung, so daß auch mehr als 24 Stunden alte Proben beim Colorimetrieren noch die gleichen Resultate ergaben.

Die ersten Extraktionsproben sind zwar bei der Verwendung von Isoamylalkohol trübe und würden sich keinesfalls für die colorimetrische Untersuchung eignen. Bei Zugießen von reinem Isoamylalkohol (zwecks Auffüllung bis zur Marke) hellt sich jedoch die anfangs trübe Lösung infolge der Entmischung des die Trübung erzeugenden Wassers, das sich in kleinsten Tröpfchen auf dem Boden des Meßkolbens ansammelt, vollständig auf.

Die Untersuchung dieses Extrakts ergab die in Tabelle VI angegebenen Daten.

In dieser zweiten Serie wurden die Lösungen mit der Konzentration von 200 und 250 γ Cu in Küvetten zu 20 und 10 mm colorimetriert, da Küvetten von größerer Schichtdicke für eine einwandfreie Ablesung nicht benützt werden konnten. Wir haben nämlich immer getrachtet, die Ablesung auf einen Bereich von $D = 10$ bis 60% zu beschränken, weil Ablesungen außerhalb dieser Grenzen mit großen Fehlerquellen behaftet sind. Die Ablesung in diesem Bereiche wurde durch die Wahl einer entsprechend kürzeren oder längeren Küvette ermöglicht und der sich ergebende Wert durch Umrechnung auf das Niveau der anderen Ablesungen gebracht.

Für das Filter S-45 sind die Werte E berechnet worden, um die Proportionalität der Zunahme der Farbtiefe mit der Konzentration zu überprüfen. In Klammer sind überdies alle Werte für $\log E$ angeführt, um das Verhalten der typischen Farbkurven zu veranschaulichen, das für die verschiedenen Konzentrationen einen äußerst regelmäßigen, parallelen Verlauf aufweist. Dieser Umstand beweist die vollkommene Erfüllung des *Beer-Lambert*schen Gesetzes.

Die Kurve *B* der Abb. 3 veranschaulicht das Verhalten der Lichtdurchlässigkeit (D%) als Funktion der Kupferkonzentration. Aus der Abb. 1c (S. 85) geht das parallele Verhalten der drei typischen Farbkurven bei 1, 3, 5 mg Cu/l hervor.

3. Colorimetrie des diäthyldithionsauren Kupfers unter Anwendung von Essigester.

Als drittes Extraktionsmittel wurde von uns der Essigester verwendet. Dieser muß vor seiner Verwendung nicht nur wie der Äthyläther und der Isoamylalkohol abdestilliert werden, sondern auch von Alkohol, Essigsäure, höheren Estern und Wasser befreit werden. Der käufliche Essigester wurde zuerst im Scheidetrichter mit Wasser ausgeschüttelt und dann abdestilliert. Darauf wurde das Destillat über Calciumchlorid, dem etwas Magnesiumcarbonat beigemengt worden war, vom Wasser befreit. Auch Essigester kann wie die vorerwähnten Extraktionsmittel wiederbenutzt werden, wenn zuvor eine regelrechte Destillation und Reinigung vorgenommen worden ist.

Tabelle

Volumen und Konzentration der Lösung	Anwesende Cu-Menge in γ	Volumen der Verdünnung ccm	Konzentration der colorimetrierten alkohol. Lösung Cu/l	Filter S/43	Filter S/45*	Filter S/45 E
50 ccm; 10^{-7}	5	50	100 γ	89 (—1,296)	89,3 (—1,308)	0,049 (—)
50 ccm; 10^{-6}	50	50	1 mg	30,5 (—0,288)	40,9 (—0,411)	0,388 (—)
15 ccm; 10^{-5}	150	50	3 mg	6,8 (+0,068)	8,0 (+0,040)	1,097 (—)
20 ccm; 10^{-5}	200	50	4 mg	1,7 (+0,248)	3,7 (+0,156)	1,432 (—)
20 ccm; 10^{-5}	200	50	4 mg	16,6 (—0,168)	17,4 (—0,120)	0,760 (—)
25 ccm; 10^{-5}	250	50	5 mg	1,4 (+0,263)	2,2 (+0,220)	1,658 (—)
25 ccm; 10^{-5}	250	50	5 mg	12 (—0,036)	14,4 (—0,075)	0,842 (—)

* Mittel aus fünf Ablesungen.

Die Extraktionstechnik weicht von den früher erwähnten Arbeitsweisen etwas ab. Der Essigester löst den Niederschlag von diäthyldithionsaurem Kupfer fast augenblicklich mit olivgrüner Färbung auf; es zeigt sich jedoch anfangs eine beträchtliche Trübung, die jede colorimetrische Untersuchung unmöglich machen würde. Nach einigen Versuchen haben wir folgende Arbeitstechnik festgelegt: Die kupferhaltige Lösung wird mehrere Male mit kleinen Mengen Essigester ausgeschüttelt und jeder einzelne Extrakt in einen geeichten 200-ccm-Meßkolben gebracht. Zur eigentlichen Extraktion darf nicht mehr als die Hälfte (100 ccm) des Endvolumens (200 ccm) verwendet werden. Durch nachträgliches Auffüllen des Meßkolbens bis zur Marke mit reinem Essigester erhält man eine vollkommen klare, zur colorimetrischen Untersuchung geeignete Lösung.

Nachdem unsere Wahl auf dieses Extraktionsmittel gefallen war, stellten wir verschiedene Vorproben an, um uns von der Proportionalität zwischen Färbung und Kupfergehalt der Lösung zu überzeugen. Es wurde eine sehr genaue Eichkurve angelegt, die sämtliche Kupferkonzentrationen erfaßte.

Die Färbung hält sich längere Zeit (24 Stunden), ohne daß Veränderungen eintreten. Die Verdunstung des Essigesters stört nicht und eine

VI.

Filter S/47	Filter S/50	Filter S/53	Filter S/55	Filter S/57	Filter S/61	Küvette mm
92 (—1,441)	—	—	—	—	—	20
57,1 (—0,613)	79 (—0,990)	82,6 (—1,081)	—	—	—	20
16 (—0,099)	40 (—0,400)	64,5 (—0,720)	69 (—0,793)	79 (—0,990)	84 (—1,121)	20
9 (+0,019)	27,5 (—0,251)	64,5 (—0,720)	71 (—0,828)	73 (—0,846)	81 (—1,039)	20
27 (—0,245)	54,2 (—0,576)	74 (—0,883)	81,5 (—1,052)	~90 (—1,339)	—	10
6,3 (+0,080)	24 (—0,208)	50,5 (—0,527)	63 (—0,697)	70 (—0,810)	75 (—0,903)	20
23,8 (—0,205)	50,5 (—0,527)	66,1 (—0,746)	81 (—1,039)	86,5 (—1,201)	92 (—1,441)	10

sofortige Auswertung des Extrakts ist nicht nötig, wenn die Meßkolben mit gut schließenden Glasstopfen versehen sind.

An Hand der vier Serienuntersuchungen des in verschiedenen Konzentrationen in Essigester aufgelösten diäthyldithionsauren Kupfers haben wir die Kurven *C*, *D*, *E* und *F* der Abb. 3 sowie die Abb. 1 *d* (S. 85), welche die typischen Farbkurven darstellen, bestimmt (Tab. VII).

Diese befriedigenden Ergebnisse gewährleisten die Möglichkeit einer colorimetrischen Bestimmung von diäthyldithionsaurem Kupfer in Essigester, da für diesen Komplex das *Beer-Lambert*sche Gesetz Geltung hat.

Wir zogen den Essigester den schon erwähnten Lösungsmitteln vor, weil uns das Arbeiten mit diesem Extraktionsmittel leichter ausführbar als mit den anderen erschien. Aus diesem Grunde wurden die verschiedenen Eichkurven vollkommener ausgestaltet. Wir legten vier Serien von Eichkurven an:

I. von 10 bis 200 γ, Verdünnung auf 50 ccm, Küvetten 2 cm
II. „ 5 „ 25 „, „ „ 100 „, „ 15 „
III. „ 5 „ 150 „, „ „ 200 „, „ 15 „
IV. „ 50 „ 250 „, „ „ 200 „, „ 2 „

An Hand dieser Eichkurven sind wir in der Lage, einen größeren Abschnitt des in Betracht kommenden Meßbereiches zu übersehen.

Tabelle VII.

Volumen und Konzentration der verwendeten Lösung	Tatsächlich vorhandenes Cu in γ	Verdünnungsvol. in ccm	Konzentration Cu/l	Filter S/43	Filter S/45	Filter S/47	Filter S/50	Filter S/53	Filter S/55	Filter S/57	Filter S/61
I. Serie (Küvette s 2 cm) (Abb. 3 *C*).											
10 ccm; 10^{-6}	10	50	0,2 mg	76,5	78	82	—	—	—	—	—
50 ccm; 10^{-6}	50	50	1 mg	36,5	40,6	49	71,5	84	87,5	92	96
15 ccm; 10^{-5}	150	50	3 mg	5,4	8,1	15,7	43,2	60,5	72	77	81
20 ccm; 10^{-5}	200	50	4 mg	2,6	3,6	8,4	30,6	47	65,5	69	70
II. Serie (Küvette s 15 cm) (Abb. 3 *D*).											
50 ccm; 10^{-7}	5	100	50 γ	—	61,5	—	—	—	—	—	—
10 ccm; 10^{-6}	10	100	100 γ	—	49,7	—	—	—	—	—	—
15 ccm; 10^{-6}	15	100	150 γ	—	33	—	—	—	—	—	—
20 ccm; 10^{-6}	20	100	200 γ	—	27	—	—	—	—	—	—
25 ccm; 10^{-6}	25	100	250 γ	—	18,6	—	—	—	—	—	—
III. Serie (Küvette s 15 cm) (Abb. 3 *E*).											
50 ccm; 10^{-7}	5	200	25 γ	84 (—1,121)	84 (—1,121)	93 (—1,501)	—	—	—	—	—
15 ccm; 10^{-6}	15	200	75 γ	63 (—0,697)	63,3 (—0,702)	73 (—0,864)	86,5 (—1,201)	90 (—1,339)	96 (—1,751)	—	—
25 ccm; 10^{-6}	25	200	125 γ	44 (—0,448)	46,3 (—0,475)	59 (—0,640)	80 (—1,014)	84,5 (—1,136)	92,5 (—1,471)	94 (—1,571)	97 (—1,878)
50 ccm; 10^{-6}	50	200	250 γ	21 (—0,169)	23,2 (—0,198)	35,3 (—0,345)	62 (—0,682)	78 (—0,967)	84,5 (—1,136)	87 (—1,218)	91 (—1,388)
15 ccm; 10^{-5}	150	200	750 γ	0,7 (+0,326)	1,5 (+0,261)	5,0 (+0,114)	22,8 (—0,192)	47 (—0,484)	59 (—0,640)	66,5 (—0,752)	70 (—0,810)
IV. Serie (Küvette s 2 cm) (Abb. 3 *F*).											
50 ccm; 10^{-6}	50	200	250 γ	—	81,1	—	—	—	—	—	—
10 ccm; 10^{-5}	100	200	500 γ	—	64,7	—	—	—	—	—	—
15 ccm; 10^{-5}	150	200	750 γ	—	52,4	—	—	—	—	—	—
20 ccm; 10^{-5}	200	200	1 mg	—	42	—	—	—	—	—	—
25 ccm; 10^{-5}	250	200	1,25 mg	—	35,1	—	—	—	—	—	—

V. Behandlung der Flußwässer.

Nach mehrfachen Versuchen haben wir uns endgültig für die nachstehende Methode entschlossen:

6 bis 7 l des betreffenden Flußwassers wurden bis auf 500 ccm eingeengt. Das Einengen wurde mittels des in der Abb. 4 wiedergegebenen

Abb. 4.

Apparats durchgeführt. Die Zusammensetzung der Apparatur ist, wie aus der Zeichnung ersichtlich, so klar und einfach, daß von einer weiteren Beschreibung vollkommen abgesehen werden kann. Es mag nur hinzugefügt werden, daß in die siedende Lösung durch das rechtwinklig in den Siedekolben eingeschmolzene Glasrohr ein Kohlendioxydstrom aus einer Bombe eingeleitet wurde, um lästiges Stoßen zu vermeiden. Der Kohlendioxydverbrauch ist dabei so minimal, daß bei einer durchschnittlich zehnstündigen täglichen Arbeitsdauer eine Bombenfüllung ungefähr 15 Tage ausreichte. Wenn sich unlösliche Salze ausschieden, wurden diese mit einigen Tropfen Salpetersäure in Lösung gebracht.

Die eingeengte Flüssigkeit wurde später nochmals mit Salpetersäure versetzt und aufgekocht, um eine vollständige Oxydation des zweiwertigen Eisens zu dreiwertigem zu gewährleisten.

Darnach wurde sie in einem geeichten Literkolben mit ultradestilliertem, absolut kupferfreiem Wasser zur Marke aufgefüllt und ein aliquoter Teil (100 ccm) entnommen. Nun wurde mit reinem Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und mit 10 ccm 1 n-Na_2HPO_4-Lösung versetzt, um die Metallphosphate auszufällen, und die so behandelte Lösung wieder aufgekocht, um die Phosphatfällung zu erleichtern.

Diese Mischung ließen wir abkühlen, um sie der weiteren Prüfung zu unterziehen. Es wurden ihr 2 ccm diäthyldithionsaures Natrium hinzugefügt, der Inhalt des Kolbens in einen Scheidetrichter gegossen und mit Essigester (nicht mehr als 10 ccm) versetzt. Dann schüttelten wir die Mischung 2 Minuten lang kräftig durch und ließen sie darauf ungefähr 5 Minuten lang ruhig stehen. Der oben schwimmende Ester wurde in einen zweiten Scheidetrichter gegossen und die Mutterlauge unter weiterer Zugabe von Essigester noch zehnmal ausgeschüttelt.

Alle Extrakte wurden im zweiten Scheidetrichter gesammelt. Dadurch wurde etwaigen Verunreinigungen Gelegenheit gegeben, sich im Extrakt abzusetzen, um eine möglichst klare Lösung für die colorimetrische Untersuchung zu erhalten. Die gesammelten Extrakte wurden schließlich in einen 200-ccm-Meßkolben gebracht und mit reinem Essigester bis zur Marke aufgefüllt. Anschließend wurde die Flüssigkeit colorimetriert.

VI. Spektrophotometrie des Kupfers, das aus Wasserrückständen oder aus Asche von organischer Herkunft gewonnen wurde.

Im allgemeinen wird es bei Kupferuntersuchungen und bei mikroanalytischen Bestimmungen des Kupfers zu den Seltenheiten gehören, daß man dieses Metall in reinen Lösungen ohne fremde Beimengungen erhält. In den meisten Fällen wird man mit der gleichzeitigen Anwesenheit anderer Elemente rechnen müssen. Daher haben wir uns mit diesem Falle beschäftigt, der fast regelmäßig eintritt, und uns die Mühe genommen, die Schwierigkeiten zu ermitteln, die sich uns bei diesen Untersuchungen entgegenstellten. Schon *Callan* und *Henderson* machten auf die Störungen aufmerksam, die bei der Reaktion des diäthyldithionsauren Kupfers durch die gleichzeitige Anwesenheit von Eisen, Blei und Zink eintreten. Weitere Autoren, wie *Farlane*, *Laget* u. a., bestätigen gleichfalls die durch diese Metalle eintretenden Störungen.

Wir untersuchten also vorerst die Reaktionen des diäthyldithionsauren Natriums mit Lösungen einzelner Metalle (jedes für sich) in ammoniakalischer Lösung und in Gegenwart von Natriumphosphat und wählten dieses letztere Reagens, um eine vollkommene Spezifität der Diäthyldithionkupfer-Reaktion zu erzielen.

Tabelle VIII.

Das Element	Erzeugt mit diäthyldithionsaurem Natrium	Bemerkungen
Alkalimetalle und Erdalkalimetalle	Keinen Niederschlag	Wirken bei der Kupferbestimmung mit dem Reagens nicht störend
Al	Gallertartigen farblosen Niederschlag	
Cr	Flockigen schokoladebraunen Niederschlag	In Gegenwart von NH_3 oder Na_2HPO_4 oder von beiden Reagenzien zusammen erzeugt diäthyldithionsaures Natrium eine partielle Fällung von Cr, wobei eine wesentliche Veränderung der Farbe im Vergleich zur Farbe der gleichen Mischung ohne Zusatz von diäthyldithionsaurem Natrium entsteht
Fe(II) und Fe(III)	Braunen Niederschlag	
Ti	Farblosen flockigen Niederschlag in mit CH_3COONa gepufferter Lösung	
Mn	Braunen Niederschlag mit Neigung zu Violett (erinnert der Farbe nach an $KMnO_4$)	In Gegenwart von NH_3 oder von Na_2HPO_4 oder von beiden Reagenzien zusammen wie bei Cr
Ni	Grüngelben Niederschlag	In Gegenwart von NH_3 oder von Na_2HPO_4 oder von beiden zusammen wie bei Cr und Mn
Co	Gelbgrünen Niederschlag	In Gegenwart von NH_3 oder von Na_2HPO_4 oder von beiden zusammen wie bei Cr, Mn und Ni
Zn	Flockigen weißen Niederschlag	
Hg(I)	Graubraunen Niederschlag	
Hg(II)	Weißen Niederschlag	
Pb	Weißen Niederschlag	

Das Element	Erzeugt mit diäthyldithionsaurem Natrium	Bemerkungen
Bi	Zuerst eine gelbe Färbung, die später in einen gelbgrünen Niederschlag übergeht	In Gegenwart von NH_3 oder von Na_2HPO_4 oder von beiden zusammen wie bei Cr, Mn, Ni und Co
Cd	Weißen Niederschlag	
Sb	Weißen Niederschlag	
Sn	Gelblichweißen Niederschlag	
Au	Gelben Niederschlag	
Pt	Ockergelben Niederschlag	
Ag	Weißen Niederschlag	
U	Gelbe Färbung	

Die Ergebnisse sind in der vorstehenden Tabelle zusammengestellt.

Weiter prüften wir die Löslichkeit der gefärbten Niederschläge, die durch Reaktion des Diäthyldithions mit Kupfer entstehen, in denjenigen organischen Lösungsmitteln, in denen das Kupfersalz leicht löslich ist.

Nach obigen Voraussetzungen hielten wir es für notwendig, die Löslichkeit der gefärbten Niederschläge zu untersuchen, die bei der Einwirkung des diäthyldithionsauren Natriums auf einzelne Metallsalze entstehen. Zu diesem Zwecke benützten wir ebenfalls die organischen Lösungsmittel, in denen das Kupfersalz leicht löslich ist.

Dabei gingen wir so vor, daß wir den betreffenden, soeben mit diäthyldithionsaurem Natrium erzeugten Niederschlag in einem Scheidetrichter mit dem organischen Lösungsmittel in Berührung brachten. Die diesbezüglichen Ergebnisse sind in Tabelle IX zusammengefaßt.

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß wir vorläufig über kein spezifisches Lösungsmittel für Kupfer verfügen. Chloroform und Ligroin bieten zwar in dieser Hinsicht den Vorteil, daß darin die meisten diäthyldithionsauren Salze ganz oder zum Teil unlöslich sind, kommen jedoch aus den in der Tabelle IV angeführten Gründen für die colorimetrische Untersuchung des Kupfers nicht in Betracht.

Es darf jedoch nicht unberücksichtigt bleiben, daß das Kupfer eine große Empfindlichkeit gegenüber dem diäthyldithionsauren Natrium aufweist, während die Empfindlichkeit bei anderen Elementen bedeutend geringer ist. Dieser Umstand bietet den Vorteil, daß, abgesehen von den

Alkalimetallen, den Erdalkalimetallen, Eisen, Aluminium und gegebenenfalls Mangan, mit einer Störung von Seiten anderer Elemente, die in äußerst kleinen Mengen in den zu untersuchenden Wässern oder im biologischen Material vorkommen, nicht gerechnet zu werden braucht.

Von denjenigen Metallen, die in den Wässern oder in biologischem Material in größerem Maße vorkommen, haben Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und Aluminium keinen Einfluß auf die Färbung.

Na_2HPO_4 bildet wohl in Eisen, Mangan oder Kupfer enthaltenden Lösungen in Anwesenheit von Ammoniak die entsprechenden Phosphate, aber während das diäthyldithionsaure Natrium mit Kupferphosphat reagiert, ist dasselbe Reagens auf Eisen- und Manganphosphat ohne jede Wirkung. Somit erzielt man bei nachträglichem Ausschütteln der betreffenden Lösung mit einem organischen Reagens nur die Extraktion des diäthyldithionsauren Kupfers.

Eine Kontrolluntersuchung wurde von uns an einem Rückstand unseres Triester Leitungswassers vorgenommen. Die Menge entsprach jedesmal 7 l Wasser, die auf ein 1 l konzentriert worden waren. Diese Menge wurde weiterhin in 5 Teile geteilt, worauf zu jedem Teil Kupferlösung in steigender Menge hinzugefügt wurde. Diese Lösungen wurden nun unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure aufgekocht, um das Eisen in dreiwertiger Form zu erhalten.

Der gleiche Versuch wurde an einmal destilliertem Wasser aus unserem Laboratorium angestellt.

Die Resultate sind in Tabelle X zusammengefaßt.

Wie ersichtlich, steigen die Prozente der wiedergefundenen Kupfermenge mit der Anzahl der ausgeführten Versuche, da wir uns in deren Verlauf eine immer größere Vertrautheit mit der Extraktionstechnik aneigneten.

VII. Mikroanalyse des Cu in einigen Gewässern der Venezia Giulia.

An Hand der im vorhergehenden geschilderten Arbeitstechnik haben wir versucht, den Kupfergehalt einiger Gewässer der Venezia Giulia zu bestimmen. Die geographische Verteilung der Gewässer dieser Region, denen die Proben entnommen wurden, ist aus der Tabelle XI (S. 106) zu ersehen.

Alle Wasserproben wurden in einem Glasdestillator (Muranoglas) eingeengt, der in Abb. 4 abgebildet ist. Das Vorratsgefäß besteht aus einer *Mariotte*-Flasche. Um ein rasches und gleichmäßiges Sieden zu gewährleisten, wurde ein gleichmäßiger Kohlendioxydstrom durch die Lösung geleitet. Mitunter wurde die siedende Lösung mit 1 bis 2 ccm konz. Salpetersäure versetzt, um Krustenbildung an der Gefäßwand zu verhindern.

Tabelle IX.

Element	Äthyläther	Amylalkohol	Amylacetat	Ligroin	Chloroform	Essigester	Bemerkungen
Cr	Vollkommen löslich mit braungelber Färbung.	Vollkommen löslich mit ockergelber Färbung.	Vollkommen löslich mit blaßgelber Färbung.	Schwach löslich mit blaßgelber Färbung.	Geringe Löslichkeit mit gelbbrauner Färbung.	Vollkommen löslich mit hellbrauner Färbung.	Bei Anwesenheit von Ammoniak, Natriumphosphat und nachträglichem Zusatz von diäthyldithionsaurem Natrium erhält man keine Färbung mit Äther, Amylacetat und Essigester.
Fe(III)	Vollkommen löslich mit flaschengrüner Färbung.	Wie für Äthyläther.	Wie für Äthyläther; sehr leichte Trübung.	Negativ.*	Vollkommen löslich.	Vollkommen löslich.	Der Niederschlag mit Ammoniak, Natriumphosphat und bei Anwesenheit von diäthyldithionsaurem Natrium gibt eine negative Reaktion mit Äthyläther.
Mn	Löslich mit gelbgrüner Färbung.	Löslich mit blaßgelber Färbung.	Wie für Amylalkohol.	Äußerst geringe Löslichkeit.	Vollkommen löslich.	Löst sich mit gelbgrüner Färbung auf.	Die Reaktion ist bei Anwesenheit von Ammoniak, Natriumphosphat und diäthyldithionsaurem Natrium negativ für Äther.
Ni	Vollkommen löslich mit gelbgrüner Färbung.	Gut löslich mit gelbgrüner Färbung; leichte Trübung.	Vollkommen löslich mit gelbgrüner Färbung.	Mäßig löslich mit schwachgrüner Färbung.	Genügend löslich mit grüner Färbung.	Vollkommen löslich mit olivgrüner Färbung.	Bei Anwesenheit von Ammoniak, Natriumphosphat und diäthyldithionsaurem Natrium ist die Extraktionsmöglichkeit für Ligroin gering, für die anderen fünf Lösungsmittel positiv.
Co	Vollkommen löslich mit grüner Färbung.	Gut löslich mit grüner Färbung.	Gut löslich mit gelbgrüner Färbung.	Mäßig löslich mit hellgrüner Färbung.	Gut löslich mit blaßrosa Färbung.	Vollkommen löslich mit grüner Färbung.	Bei Anwesenheit von Ammoniak, Natriumphosphat und diäthyldithionsaurem Natrium negativ.

Hg(I)	Negativ.	Negativ.	Negativ.	Negativ.	Negativ.	Negativ.	Bei Zusatz von Amylalkohol, Amylacetat und Essigester sammelt sich der schwarze Niederschlag an der oberen Glaswand.
Hg(II)	Löslich, ungefärbt.	Löslich mit starker Trübung.	Negativ.	Negativ.	Negativ.	Negativ.	
Pb	Schnell löslich, farblos.	Löslich mit vorübergehender Trübung.	Löslich mit Trübung an der Berührungsfläche.	Negativ, mit leichter Trübung.	Vollkommen löslich.	Vollkommen löslich, farblos.	
Cd	Löslich mit leichter Trübung.	Löslich mit Trübung.	Löslich, klar.	Negativ, mit leichter Trübung.	Löslich, klar.	Löslich mit leichter Trübung.	Alle farblos.
Ag	Negativ.	Löslich mit Trübung.	Löslich mit Trübung.	Starke gallertartige Trübung.	Wie für Ligroin.	Vollkommen löslich, klar.	Alle farblos.
Bi	Vollkommen löslich, klar.	Löslich mit Trübung.	Löslich mit vorübergehender Trübung.	Löslich mit Trübung an der Berührungsfläche.	Vollkommen löslich, klar.	Vollkommen löslich, klar.	Farbtönung des Solvens: gelb.
Sn	Löslich mit gelber Färbung.	Löslich mit blaßgelber Färbung.	Wie für Amylalkohol, doch etwas blasser.	Löslich mit blaßgelber Färbung.	Löslich mit gelber Färbung.	Löslich mit gelber Färbung, vollkommen klar.	

* Negativ = unlöslich im verwendeten Lösungsmittel.

Tabelle X.

Quellwasserleitung Aurisina.

Probe	I + 0 γ Cu	II + 50 γ Cu	III + 100 γ Cu	IV + 200 γ Cu
% D	91,3	86,8	73,5	52,1*
γ Cu	1,5**	35	72	150
% des zugefügten und wiedererhaltenen Cu	—	67	71	75

Destilliertes Wasser.

Probe	I + 0 γ Cu	II + 50 γ Cu	III + 100 γ Cu	IV + 200 γ Cu
% D	92,3	83	66,5	
γ Cu	2***	45	96	
% des zugefügten und wiedererhaltenen Cu	—	86	94	

Aqua fontis.

Probe	I + 10 γ Cu	II + 100 γ Cu	III + 200 γ Cu	
% D	70	72	52	—
γ Cu	10	78	153	
% des zugefügten und wiedererhaltenen Cu	100	78	77	—

* Mittel aus 5 Ablesungen.
** Entsprechend 1 γ/l.
*** Entsprechend 2 γ/l.

Der Gebrauch von Geräten aus Kupfer wurde auf das peinlichste vermieden. Der Abzug, in dem das Einengen der Wasserproben vorgenommen wurde, war zuerst einer gründlichen Reinigung unterworfen worden und wurde nach oben durch eine Glasplatte abgeschlossen.

Die einzelnen Wässer wurden auf ungefähr ein halbes Liter konzentriert und sodann in Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen aufbewahrt.

Vor der Mikrountersuchung wurden die eingeengten Wasserproben der einzelnen Flüsse mit je 1 ccm konz. Salpetersäure versetzt und aufgekocht, um zusammengeballte Niederschläge in Lösung zu bringen und eine absolute Sicherheit für den Übergang des zweiwertigen Eisens in die dreiwertige Form zu erreichen. Nach Abkühlen wurde die Lösung in einen mit Marke versehenen 1-Liter-Kolben gegossen, aus dem nach Einstellen von Volumen und Temperatur aliquote Teile (100 ccm) entnommen und zur weiteren Untersuchung verwendet wurden.

Der aliquote Teil wurde jeweils noch einmal mit 2 bis 5 ccm konz. Ammoniak versetzt und abermals aufgekocht. Hierauf wurde die Probe mit 10 ccm n-Na_2HPO_4-Lösung behandelt und einige Minuten lang

weitergekocht, dann abgekühlt[1] und nach Zugabe von 2 ccm diäthyldithionsaurem Natrium der Extraktion mit Essigester unterworfen. Die einzelnen Essigesterextrakte wurden endlich in einem geeichten 200-ccm-Meßkolben gesammelt, bis zur Marke aufgefüllt und colorimetriert.

Bei unseren colorimetrischen Bestimmungen verwendeten wir als Vergleichsflüssigkeit immer diejenigen Essigesterproben, mit denen die zu untersuchende Probe behandelt worden war.[2]

Um die einzelnen Untersuchungen einer strengen Kontrolle zu unterziehen, beabsichtigten wir zuerst eine Doppelbestimmung durchzuführen; wir ließen jedoch von diesem Vorhaben ab, da eine solche Art der Kontrolle durch Wiederholung des gleichen Versuchsfehlers nur Täuschungen verursachen könnte. Somit entschlossen wir uns, zuerst eine Kupferbestimmung und später in einer gleichen Lösungsmenge nach Zugabe einer bestimmten Quantität Kupfer neuerlich eine colorimetrische Bestimmung auszuführen.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle XI wiedergegeben.

Bei einem zusammenfassenden Blick über die an den Flußwässern angestellten Untersuchungen sehen wir hinsichtlich jeder einzelnen Wasserprobe, daß deren Resultate untereinander weitgehend übereinstimmen, besonders bei den alpinen Flußwässern. Bei denjenigen Flüssen, die größere Strecken in Tälern und Ebenen durchströmen, sind die Fehlerquellen etwas größer, so z. B. $-4\,\gamma$ für die Piuca bei Rachiteni, $-5\,\gamma$ für den Isonzo bei Pieris und $-8\,\gamma$ für den Fiume bei der Nazionale Pordenone-Udine. Obwohl wir zur Zeit noch nicht über genügende Beweisproben verfügen, um eine exakte Erklärung dieses Verhaltens geben zu können, sind wir dennoch der Meinung, daß diese Fehlerquellen der Anwesenheit von Kalksalzen zuzuschreiben sind, die eine vollständige Extraktion des Kupfers nach unserer Methode zu verhindern scheinen.

Wir behalten uns vor, diese Daten durch weitere Untersuchungen zu klären sowie auch einen geläufigen Zusammenhang zwischen dem Kupfergehalt der Flußwässer und dem Kupferbestand des betreffenden geologischen Terrains zu entwickeln.

---

[1] Die Reihenfolge der Zugabe von NH_3 und Na_2HPO_4 muß strengstens beobachtet werden. Bei umgekehrter Reihenfolge fällt Kupferphosphat aus.

[2] Der benützte Essigester wurde von uns zuerst abdestilliert. Bei diesem Destillat zeigten sich jedoch oft lästige Färbungen. Daher wurde der destillierte Essigester mit geschmolzenem Calciumchlorid getrocknet, das Destillat durch ein Blauband-Doppelfilter (Schleicher & Schüll) filtriert und einer zweiten Destillation unterworfen, wobei in den Destillierkolben einige Schnitzel von quantitativem Filtrierpapier geworfen wurden. Das so erhaltene Destillat war farblos, trocken und durchsichtig und eignete sich für unsere Zwecke besonders gut. Eine colorimetrische Ablesung ergab für dieses Produkt gegen ein optisch leeres Mittel (z. B. Luft) in einer 150-mm-Küvette 85 bis 98 Durchlässigkeitsprozente.

Tabelle XI.

Nr.	Herkunft des Flußwassers	Einzelresultate der Bestimmungen in aliquoten Teilen (100 ccm) des Eindampfkonzentrates ohne und mit Zugabe von Cu				Kupfergehalt des Originalwassers in γ Cu/l
		Ohne Zugabe γ	Bei Zugabe von γ Cu	Gefunden	Gesucht	
3	Isonzo-Fluß oberhalb von Tolmein (Idersko)	10	50	59	60	8,7
4	Piuca-Fluß (bei Casorie)	12	50	60	62	20
5	Nebenfluß der Piuca (bei Rachiteni)	12	10	18	22	17,4
6	Degano-Bach (bei Ovaro)	22	10	29	32	31,4
7	Timavo-Fluß (S. Giovanni di Duino)	33	50	80	83	47
8	Rio della Cascata (Raibl)	11	60	69	71	16,9
9	Rio freddo (Fusine)	11	60	71	71	15,7
10	Isonzo (Pieris di Turriaco)	7	50	52	57	10
11	Ursprung der Livenza (bei der Santissima)	15	50	64	65	21,4
12	Fiume (bei der Nazionale Pordenone)	8	50	50	58	11,4
13	Risano (bei Villa Decani)	3,5 bis 4*	—	—	—	5,7
14	Bisterza (bei Villa del Nevoso)	21	50	73	71	30
15	Stella (bei Palazzolo)	13	50	64	63	23,6
16	Idria oberhalb der Einflußmündung des Bacia-Baches.	3 bis 4*	—	—	—	5
17	Bacia-Bach bei Monte S. Giorgio	5	50	55	55	7
18	Quieto bei der Mühle von S. Stefano	5*	—	—	—	7
19	Tagliamento bei Latisana	8	50	58	58	11,4

* Diese drei Untersuchungen wurden durch Doppelbestimmung bei einfachem und doppeltem Volumen Flußwasserkonzentrat durchgeführt.

VIII. Kupfergehalt einiger Wassertiere.

Mit dem Kupfergehalt der tierischen und vegetabilischen Gewebe hat sich im Laufe der letzten zwei Dezennien eine Reihe von Autoren befaßt. Die noch nicht völlig aufgeklärte, jedoch sicherlich äußerst wichtige, ja absolut unentbehrliche Wirkung dieses Metalls bürgt dafür, daß sein Vorkommen in den Geweben gewiß nicht dem reinen Zufall zuzuschreiben ist, sondern für den Ablauf einer Anzahl von biologischen Reaktionen eine wichtige Rolle spielt.

Ganz nebenbei möge hier erwähnt werden, daß das Kupfer bei der Entstehung der alimentären Anämie (besonders bei jungen Ratten studiert) sowie bei deren Behandlung nicht nur im Schwerpunkte dieses so

komplizierten und leider bis zum heutigen Tage nicht ganz aufgeklärten Krankheitsbildes steht, sondern in gewisser Hinsicht beinahe die Rolle des für die Anämien so wichtigen Eisens in den Hintergrund drängt. Nur auf die perniziöse Anämie scheint Kupfer keinen besonderen Einfluß zu besitzen.

Auf die Oxydationsreduktionsprozesse, die sich im tierischen Organismus abwickeln, übt das Kupfer in seiner Eigenschaft als hervorragender Katalysator einen entscheidenden Einfluß aus. Auch die Auswirkung des Kupfers auf die Ascorbinsäure, auf die Oxydation des Cysteins, auf die Polyphenolasen und auf die Oxydation der Fettsäuren ist von Fachgelehrten geprüft und vollauf bestätigt worden. Wahrscheinlich steht auch die Entstehung von Pigmenten, der Ablauf der *Dopa*-Reaktion mit dem Kupfergehalt der betreffenden Gewebe in einem gewissen Zusammenhang. Der Einfluß des Kupfers auf die Gewebeatmung ist noch nicht ganz aufgeklärt, da sich bei den Ergebnissen dieser Untersuchungen einige Widersprüche herausgestellt haben. Die diesbezüglichen Literaturangaben sind so umfangreich, daß wir es der Kürze halber vorziehen, den Leser auf eine von dem einen von uns verfaßte Zusammenstellung zu verweisen.[1]

Mit dem Kupfergehalt der *Astacus*-Arten sowie der Fische haben sich schon mehrere Autoren befaßt. Den Tab. Biol. Bd. III entnahmen wir die folgenden Angaben:

Palaemon serratus	2,5	mg	Cu	auf	100 g	Körpergewicht
Clibanorius barbatus	6,0	„	„	„	100 „	„
Astacus fluviatilis	3,07	„	„	„	100 „	„
Cancer Homarus	7 bis 12	„	„	„	100 „	„

Mit der polarographischen Methode stellten *A. Roncato* und *B. Bassani* einen Kupfergehalt von 0,001962 g je Kilogramm Kälberblut fest.[2]

Den Kupfergehalt der Leber von Süß- und Meerwasserfischen bestimmten *G. Baldassi*[3] und *L. Vignato*[4] auf polarographischem Wege. Letzterer Autor bringt den niedrigen Kupfergehalt von Fischlebern mit dem ausgesprochenen Fettreichtum der Leber in Zusammenhang. Bekanntlich sind Fette äußerst kupferarm.

Behandlung der Tiere.

Die Tiere (Krebse und Fische) wurden zuerst abgewogen und dann in einer Platinkapsel verascht. Die Asche wurde ebenfalls gewogen und darnach mit 2 n-Salpetersäure im Wasserbade behandelt. Wir erhielten

[1] *G. Baldassi*, Quad. Nutriz. **7**, 250 (1940).
[2] *A. Roncato* und *B. Bassani*, Arch. Scienze biol. **19**, 541 (1934).
[3] *G. Baldassi*, Mikrochem. **28**, 258 (1940).
[4] *L. Vignato*, zitiert daselbst.

auf diese Weise eine vollkommen klare, etwas gelblich gefärbte Lösung. Die Weiterverarbeitung dieser Lösungen für unsere colorimetrischen Zwecke gleicht durchwegs der Technik, die wir für unsere Flußwasserproben anwendeten.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle XII angegeben.

Tabelle XII.

Nr.	Gattung	Herkunft	Gewicht g	Asche g	mg Cu je kg Tier	mg Cu je kg Asche
1	*Astacus fluviatilis*	Piuca	35,5	3,12	32	369
2	„ „	„	43	4	21	238
3	„ „	Bisterza	29	6,9	57	239
4	„ „	„	35	8,4	77	321
5	„ „	Risano.....	—	6,3	—	22
6	„ „	„	33	4,3	24	186
7	Forelle	Isonzo	82	2,5	1,5	50
8	„	Idria	100	3,3	1	30
9	Äsche	Isonzo	52	3,2	1	15

Wir haben keineswegs die Absicht, das Aussterben von Krebsen und ihre mit Schwierigkeiten verbundene Anreicherung in einigen Gegenden Italiens nur mit dem eventuellen Mangel an Kupfer in den betreffenden Gewässern in Zusammenhang zu bringen. Auffallend ist jedoch, daß in den Flüssen Istriens, die durchwegs einen äußerst niedrigen Kupfergehalt aufweisen, Krebse vorkommen, die an Größe, Lebhaftigkeit und Schönheit den in den kupferreichen nördlichen (in der Nähe der jugoslawischen Grenze strömenden) Flüssen lebenden bedeutend nachstehen.

Nachwort.

Die Untersuchungen waren langwierig und mühsam, was auch damit zusammenhing, daß wir bei den Ausschüttlungen und Extraktionen mit großen Schwierigkeiten zu kämpfen hatten. Es ist leicht, eine reine Kupfersalzlösung zu extrahieren, und wir behaupten rundweg, daß in einem solchen Fall mit zwei, höchstens drei Ausschüttlungen die Extraktion vollständig ist. Das war bei unseren Flußwässern aber nicht der Fall und wir sind noch nicht imstande, einen Grund hierfür anzugeben. Aber auch bei den Flußwässern gab es Unterschiede, denn manche darunter waren mit drei bis vier Extraktionen vollkommen erschöpft, während bei anderen selbst nach der zwanzigsten Ausschüttlung der oben schwimmende Essigester noch immer deutlich gelblich gefärbt war. Der Grund dafür entzieht sich vorläufig unserer Kenntnis. Wir machten dabei nur die Beobachtung, daß, abgesehen vom Kupfergehalt, magnesiumhaltige Gebirgswässer sich leichter extrahieren ließen als calcium-

haltige Karst- und Talwässer. Vielleicht ließe sich die Schwierigkeit, mit der die Behandlung einiger Gewässer verbunden ist, aus dem Umstand erklären, daß der gefärbte Stoff an den Niederschlagspartikeln haftet, aus denen er schwer herauszutreiben ist. Nun ist der Niederschlag aber anderseits auch bei den leicht extrahierbaren Gewässern vorhanden und eine Erklärung für die manchmal bestehende Schwierigkeit der Operationen kann also nicht gegeben werden. Ob die leichtere Extrahierbarkeit vom Magnesium- oder vom Calciumgehalt abhängt, ist von uns nicht näher untersucht worden, weshalb eine wissenschaftliche Erklärung dafür vorläufig aussteht.

Zusammenfassung.

Die Autoren haben den Kupfergehalt verschiedener Flußwässer der Venezia Giulia und einiger darin vorkommender Wassertiere (Krebse und Fische) bestimmt. Der Kupfergehalt wurde mikrochemisch auf colorimetrischem Wege (mit Hilfe von *Pulfrichs* Stufenphotometer) ermittelt und als Reagens hierfür diäthyldithiocarbaminsaures Natrium verwendet. Da diese Verbindung auch mit anderen Elementen reagiert, arbeiteten die Autoren ein Verfahren aus, das in der Abtrennung der entsprechenden Phosphate durch Zugabe von Ammoniak und Dinatriumphosphat besteht. Dadurch wird erreicht, daß zugesetztes diäthyldithiocarbaminsaures Natrium nur mit Kupfer zur Reaktion kommt. Die Autoren erhielten durch Anwendung verschiedener organischer Lösungsmittel klare Lösungen des Kupfersalzes. Dabei wurden für Diäthyläther, Essigester und Isoamylalkohol colorimetrische Verfahren ausgearbeitet.

Riassunto.

Gli AA. hanno determinato il contenuto rameico in alcune acque fluviali della Venezia Giulia. Questo esame é stato esteso anche sugli animali viventi in queste acque (gamberi e pesci).

La determinazione del Cu é stata eseguita per via colorimetrica (fotometro del *Pulfrich*). Quale reagente é stato adoperato il dietilditiocarbamato sodico. Siccome questo reagente dà reazioni colorate anche con altri elementi, gli AA. hanno elaborato un metodo per l'identificazione del solo Cu. Questo metodo consiste nella precipitazione dei relativi fosfati coll'addizionamento di NH_3 e di Na_2HPO_4.

In questo modo solamente i sali rameici reagiscono con dietilditiocarbamato sodico.

Per il sale di Cu gli AA. hanno cercato soluzioni reali, usando vari solventi organici ed elaborando la tecnica colorimetrica per gli eteri solforico ed acetico e per l'alcool isoamilico.

Summary *(L)*.

The quantities of copper present in different river-waters of Venezia Giulia and also in several zoological individuals (crayfishes and fishes) have been determined and are reported. A colorimetric microchemical method

(by aid of the *Pulfrich* photometer) served to this determination, using as reagent the sodium salt of the diethyldithiocarbamic acid. This substance reacting also with other elements, the authors have had to work out a procedure where they made use of the precipitation of the corresponding phosphate by adding ammonia and disodium phosphate. These conditions are such that only copper reacts with the sodium salt of the diethyldithiocarbamic acid.

Clear solutions of this copper salt were obtained by using organic solvents. Colorimetric procedures were worked out with ethylic ether, acetic ester and isoamylic alcohol.

Résumé *(W)*.

Les auteurs ont déterminé la teneur en cuivre des différentes eaux courantes de la Province «Venezia Giulia» et de quelques animaux aquatiques, ressortissants de cette région (écrevisses et poissons). La teneur en cuivre a été déterminée microchimiquement par colorimétrie (à l'aide du photomètre de *Pulfrich*) et l'on a utilisé pour cela comme réactif, le diéthyldithiocarbamate de sodium. Comme ce composé réagit aussi avec d'autres éléments, les auteurs établirent un procédé qui repose sur la formation de phosphates de ces dérivés par adjonction d'ammoniaque et de phosphate disodique. On arrive ainsi à ce que le diéthyldithiocarbamate de sodium ne réagisse qu'avec le cuivre. Les auteurs obtinrent des solutions claires de sel de cuivre par l'emploi de solvants organiques variés. En outre des procédés colorimétriques furent établis pour l'éther diéthylique, l'ester acétique et l'alcool isoamilique.

Eine mit leicht auswechselbaren Vorratsgefäßen versehene volumetrische Mikrobürette.

Von

J. Mika, Sopron (Ungarn).

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 17. April 1941.)

Will man kleine Lösungsmengen mit Hilfe von kalibrierten Kapillaren bestimmen, so verursacht bekanntlich der Benetzungsfehler Schwierigkeiten. Man hat daher versucht, Büretten zu verwenden, die aus einer Spritze bestehen, deren gut gedichteter, gleichmäßiger Kolben mit einer präzis gearbeiteten Schraube oder Zahnstangengetriebe verschoben wird und bei der eine etwa der Mikrometerschraube ähnliche Vorrichtung ermöglicht, die verbrauchte Menge der Maßlösung zu messen.[1] Bei einer anderen Lösung des Problems wird die Titrierflüssigkeit unmittelbar aus den Spritzflaschen ähnlichen Standgefäßen ausfließen gelassen, indem man bestimmte, mittels einer mit Quecksilber gefüllten, waagrechten Meßkapillare dosierte Mengen Paraffinöl in die mit Maßlösung und Paraffinöl vollständig gefüllte Vorratsflasche hineinpreßt.[2] Diese Bürettenkonstruktion besitzt im Vergleich zu den spritzenartigen gewisse Vorteile: Man kann die Titrierflüssigkeiten leicht auswechseln, wobei es sich erübrigt, die Vorrichtung auszuwaschen; die Maßlösung gelangt weder mit Luft noch mit Quecksilber in Berührung[3] usw. Es muß demgegenüber bemerkt werden, daß die Meßvorrichtung nicht genügend

---

[1] S. *F. Emich* und *S. Wermuth*, in *A. Stähler*, Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie, Bd. II, 2. Teil. Berlin-Leipzig 1925. S. 671. — *I. W. Trevan*, Biochemic. J. **19**, 111 (1926). — *E. M. P. Widmark* und *S. L. Örskov*, Biochem. Z. **201**, 15 (1928). — *W. Düsing*, Chem. Fabrik **7**, 313 (1934). — *G. Jander* und *J. Harms*, Angew. Chem. **48**, 267 (1935). — *J. Mika*, Die exakten Methoden der Mikromaßanalyse. Stuttgart 1939. S. 59.

[2] *N. G. Heatley*, Biochemic. J. **29**, 626 (1935).

[3] Es gelang noch nicht, eine solche spritzenartige Bürette zu konstruieren, bei der es nicht notwendig ist, den Kolben ins Quecksilber laufen zu lassen.

handlich ist und sich nur zur Dosierung von kleinen Flüssigkeitsmengen eignet, also die Verwendung von $^1/_{100}$ n-Maßlösungen nicht zuläßt.[1]

Der Gedanke liegt nahe, die beiden Bürettentypen in solcher Weise zu vereinigen, daß die Nachteile beider vermieden werden, also ein handliches Instrument entsteht, das frei von den mit Mängeln der Benetzung verbundenen Fehlerquellen ermöglicht, Mikrotitrationen auch mit verschiedenen $^1/_{100}$ n-Maßflüssigkeiten einfach und rasch durchzuführen. Man erreicht dies, wenn man das Paraffinöl, mit Hilfe dessen die Maßlösung zum Ausfluß gebracht wird, mit einer mit entsprechender Teilung versehenen Kolbenvorrichtung in die den Spritzflaschen ähnlichen Standgefäße preßt.

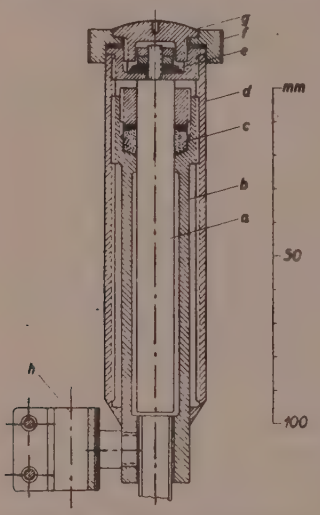


Abb. 1. Längsschnitt der Kolbenvorrichtung.

Der Längsschnitt der Kolbenvorrichtung ist aus Abb. 1 ersichtlich.[2] Der Kolben ist aus Stahl, die übrigen Bestandteile sind aus Messing hergestellt.[3] Der mit größter Sorgfalt bearbeitete Kolben *a* besitzt einen Durchmesser von 11,25 mm und eine nützliche Länge von 72 mm. Er ermöglicht folglich, etwa 7 ml Maßlösung auf einmal zum Ausfluß zu bringen. Der Zylinder *b* setzt sich oben in der Stopfbüchse *c* fort, deren äußere Wandung mit einem Gewinde von 1,0 mm Ganghöhe versehen ist. Der Kolben wird teils durch die präzise Bohrung des Zylinderdeckels, teils durch die in die Stopfbüchse gepreßte Hanfpackung gedichtet. Der Kolben wird mit Hilfe der Hülse *d* bewegt, die innen ebenfalls mit einem Gewinde von 1,0 mm Ganghöhe versehen ist. Da bei der Bewegung die Reibung in der Stopfbüchse größer als die unter der stählernen Unterlagsscheibe *e* ist, verursacht die Schraubenbewegung der Hülse nur eine Verschiebung des Kolbens. Um die Größe der Kolbenbewegung feststellen zu können, ist einerseits die äußere Wandung des Zylinders mit einer Längskerbe und mit einer Millimeterteilung versehen,

---

[1] Vgl. *J. Mika*, Die exakten Methoden der Mikromaßanalyse. Stuttgart 1939. S. 62, Fußnote 90.

[2] Hergestellt von Institutsmechaniker *B. Kató*, Kgl. ung. Joseph-Palatin-Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften, Sopron, Ungarn.

[3] Es wäre zweckmäßig, statt des schweren Messings eine geeignete Leichtmetallegierung (Automatenlegierung) zu verwenden.

anderseits befinden sich an der unteren Schräge der Hülse *d* Teilstriche, die den vollen Kreis in 100 Teile teilen. Die Skala stimmt also mit der der üblichen Mikrometerschrauben überein, wobei die kleinste Unterteilung einer Lösungsmenge von 1 μl entspricht. Obzwar bei der Befestigung des Kolbens an der Hülse Maßnahmen getroffen sind, die den Leerlauf der Vorrichtung verhindern sollen, ist es sicherheitshalber doch zweckmäßig, den Nullpunkt der Teilung etwa 1 mm unterhalb der höchsten Stellung des Kolbens anzubringen. An der Vorrichtung oben befindet sich weiters eine seitwärts geriefte Trommel *f*. Die Bürette wird durch deren Drehung betätigt. Da dabei die Bewegung nur durch die mittels der Schraube *g* einstellbare Reibung übertragen wird, verursacht es keine Störung, wenn man zufällig versucht, den Kolben bei einer solchen Stellung des Dreiweghahns einzuschrauben, bei der der Zylinder geschlossen ist. Damit das Gewicht der Druckvorrichtung auf die Glasbestandteile der Bürette zweckmäßiger übertragen wird, ist die Konstruktion unten noch mit einer Klemme *h* versehen.

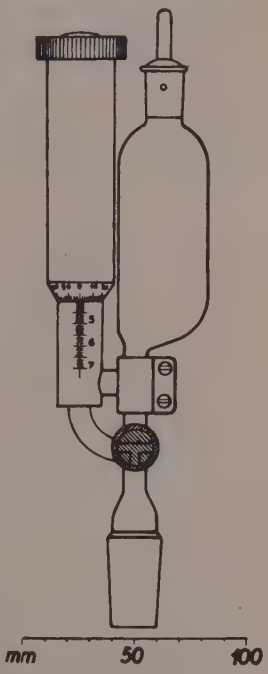


Abb. 2. Meßvorrichtung.

Die Nachfüllvorrichtung für Paraffinöl ist in Abb. 2 dargestellt. Der Dreiweghahn besitzt eine Bohrung von 4 mm Durchmesser. Das unten exzentrische Vorratsgefäß hat ein Volumen von etwa 100 ml. Es ist oben mit einem hohlen, eingeschliffenen Glasstopfen verschlossen, der mit einer seitlichen Bohrung versehen ist und so den Zutritt der Luft durch die seitliche Öffnung des Gefäßhalses ermöglicht. Das seitliche Ansatzrohr des Dreiweghahnes ist scharf aufwärts gebogen, damit der Abstand zwischen Vorratsgefäß und Druckvorrichtung möglichst klein ist. Die Metall- und Glasbestandteile werden mit einem Kitt befestigt, der gegen Öl widerstandsfähig ist. Es bewährte sich eine Mischung von 5 Teilen feingepulvertem Glas und 1 Teil Calciumfluorid, die vor Gebrauch mit technischer Wasserglaslösung zu einem dicken Brei angerieben wird.[1] (Man ziehe die Schrauben der Klemme noch dann an, bevor der Kitt bindet!) Ein Normalschliffkegel mit 24 mm größtem Durchmesser und 40 mm Länge ist schließlich als drittes Ansatzrohr an den Hahn angeschmolzen.

[1] Vgl. *C. Breuer*, Kitte und Klebstoffe. Berlin 1907.

Vor dem ersten Gebrauch muß die Kolbenvorrichtung *luftblasenfrei* mit Paraffinöl gefüllt werden. Man erreicht dies einfach, wenn man die Druckvorrichtung in verkehrter Lage in ein Stativ spannt, den Schliff mit Paraffinöl vollfüllt und durch Drehen der Trommel das letztere zuerst in die Kolbenvorrichtung saugt, bzw. darnach die Luft hinausdrückt. Es ist empfehlenswert, die mit Öl gefüllte Druckvorrichtung nie in völlig verschlossenem Zustande aufzubewahren, damit die etwaigen Temperaturschwankungen die Dichtung des Kolbens nicht in Anspruch nehmen.

Das in Abb. 3 dargestellte Standgefäß ist aus Jenaer Geräteglas hergestellt. Man verwendet hierzu eine starkwandige *Stohmann*-Meßflasche mit 1000 ml Inhalt. (Die normalen dünnwandigen Kolben sind ungeeignet, weil sie dem Druck nachgeben. Dies äußert sich im Beginn der Titration durch den anscheinenden Leerlauf der Kolbenvorrichtung, am Schluß dagegen durch die Erscheinung, daß die Maßlösung auch dann noch aus der Bürette tröpfelt, wenn man aufhört, Öl in das Standgefäß zu pressen. Versuche mit einer *Stohmann*-Meßflasche von 2000 ml Inhalt fielen ebenfalls nicht befriedigend aus.) Das Standgefäß ist mit einer Normalschliffhülse versehen, in die der Schliff der oben beschriebenen Meßvorrichtung hineinpaßt. Das Ausflußrohr ist aus einer starkwandigen Kapillare mit etwa 1 mm lichter Weite angefertigt, damit die Ergebnisse der Titrationen weniger durch Temperaturschwankungen beeinträchtigt werden. Um die Bürettenspitze herzustellen, bläst man zuerst die Kapillare zu einer kleinen Kugel auf und zieht diesen erweiterten Teil zu einer Kapillare mit etwa 2 mm Außendurchmesser aus. Die eigentliche Spitze wird nachher angefertigt, wobei die ausgezogene Kapillare in der Sparflamme des Bunsenbrenners erhitzt und neuerdings verjüngt wird. Die richtig hergestellte Bürettenspitze besitzt einen Widerstand, der den Ausfluß der Maßlösung eben verhindert, wenn das vollgefüllte Gefäß offen steht. Man beachte dabei, daß ein allzu großer Widerstand die Dichtung des Kolbens unnötig in Anspruch nimmt! Die U-förmige Biegung des Ausflußrohrs bezweckt die Verminderung des hydrostatischen Druckes, um bei der Ausflußspitze keinen allzu großen Widerstand zu benötigen. Das Ausflußrohr endet auf der anderen Seite etwa 2 cm über dem Gefäßboden, damit die gegebenenfalls entstandenen festen Ausscheidungen durch den Ausfluß der Maßlösung

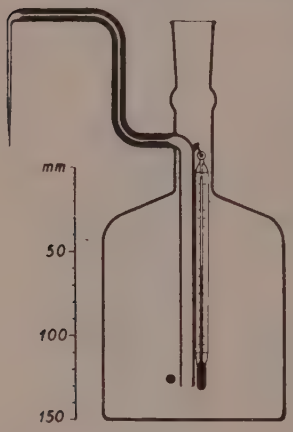


Abb. 3. Standgefäß.

nicht aufgewirbelt werden. Das Ausflußrohr ist weiters mit einem Häkchen versehen, an dem mit Platindraht ein in ganze Grade geteiltes Thermometer mit Milchglasskala befestigt ist, um die Temperatur der Titrierflüssigkeit bestimmen zu können.

Die Maßlösungen werden in den beschriebenen Standgefäßen unter Paraffinöl geschichtet aufbewahrt. Man verwende hierzu ein vollkommen klares, farbloses, alkali- und säurefreies Öl mit einer Jodzahl nahe 0.[1] Es ist bei dieser Art der Aufbewahrung von Maßflüssigkeiten entschieden vorteilhaft, daß die Lösung nicht mit Luft in Berührung gelangt und daß die Verdunstung des Lösungsmittels (Bildung von Tau usw.) völlig verhindert wird. Es muß demgegenüber bemerkt werden, daß über das Verhalten der verschiedenen Maßlösungen gegen Paraffinöl nur wenig Erfahrungen vorhanden sind. Diesbezügliche Versuche sind aber im Gange.

Die Handhabung der Bürette ist sehr einfach. Man setzt die Meßvorrichtung in den Schliff des mit der benötigten Maßlösung gefüllten Standgefäßes, wobei sich der Dreiweghahn in einer Stellung befindet, bei der das Vorratsgefäß für Öl nur mit dem Hohlraum des Schliffes in Verbindung steht. Gießt man dann ins Vorratsgefäß Paraffinöl, so sickert dieses durch die breite Bohrung des Kükens hinunter und die Vorrichtung füllt sich von selbst luftblasenfrei. Befindet sich weder in der Hahnbohrung noch in der Ausflußkapillare eine Luftblase, so läßt man das mit Paraffinöl gefüllte Vorratsgefäß mit der Kolbenvorrichtung kommunizieren und schraubt den Kolben völlig heraus. Nun wird der Hahn umgedreht und so die Druckvorrichtung mit dem Standgefäß verbunden. Bei einem nicht allzu großen Widerstand der Ausflußkapillare tröpfelt dabei etwas Maßlösung aus der Bürette, wodurch die in der Bürettenspitze befindliche, durch Diffusion der atmosphärischen Luft möglicherweise veränderte Titrierflüssigkeit sich vor Gebrauch immer erneuert. Durch Drehen der Meßtrommel wird dann der Teilstrich 0,000 eingestellt, der an der Bürettenspitze haftende Tropfen abgestreift und die Titration kann darnach begonnen werden. Der Ausfluß der Maßlösung wird augenblicklich unterbrochen, wenn man aufhört, die Meßtrommel weiter einzuschrauben. Besitzt die Vorrichtung keinen Leerlauf, was bei dem untersuchten Instrument tatsächlich der Fall war, so kann man sogar den an der Ausflußspitze haftenden Tropfen aufs neue in die Bürette saugen. Ist die Titration beendet, dann dreht man den Hahn wiederum um und verfährt vor der nächsten Bestimmung in der vorhin schon beschriebenen Weise. Will man mit einer anderen Maßlösung titrieren, so saugt man mit einer Pipette das im Vorratsgefäß und im Hohlraum des Normalschliffes befindliche Paraffinöl heraus und hebt die Meßvor-

[1] Vgl. auch *T. F. McEligot*, Chemist-Analyst **22**, 120 (1933).

richtung bei einer Hahnstellung heraus, bei der nur die vorhin genannten Teile des Gerätes in Verbindung stehen. Das Ausflußrohr der hierzu benutzten Pipette ist zu einer Kapillare von 3 mm Außendurchmesser ausgezogen, damit man seine Spitze durch die Bohrung des Dreiweghahnes führen kann. Die nicht benutzten Standgefäße werden oben mit einem Kork, bzw. an der Ausflußkapillare mit einem draufgestülpten, mittels eines Stückchens Gummischlauch befestigten, einseitig zugeschmolzenen Glasrohr verschlossen aufbewahrt. Der Hahn und der Schliff werden im allgemeinen mit Paraffinöl gefettet, nur im Sommer empfiehlt es sich, eine Mischung von Stärke mit Glycerin zu verwenden.[1]

Da die Meßgenauigkeit der Bürette weitgehend von der Präzision der Arbeit des Mechanikers abhängig ist, ist es unbedingt notwendig, diese vor dem ersten Gebrauch der Vorrichtung zu prüfen. Dies geschieht am einfachsten auf solche Weise, daß man gravimetrisch jene Wassermengen bestimmt, die bei gleichbleibender Versuchstemperatur aus der Bürette gedrückt werden, wenn die Meßtrommel von der 0,000-Stellung der Reihe nach bis zu den Marken 7,000, 6,000, ..., 2,000 und 1,000 gedreht wird. Es ist leicht einzusehen, daß es dabei völlig gleichgültig ist, ob diese Mengen von 7,000 ml, 6,000 ml usw. abweichen, wenn eine relative Übereinstimmung vorhanden ist. Die etwaigen Fehler bzw. die notwendigen Korrekturen werden dabei am zweckmäßigsten auf Grund der Methode der kleinsten Summe der Fehlerquadrate berechnet, damit eine möglichst weitgehende Übereinstimmung zwischen Ablesung an der Meßtrommel und Maßlösungsverbrauch vorhanden sei.

Werden die Ablesungen an der Meßtrommel mit $x_1, x_2, \ldots, x_n$ bzw. die zugehörigen Mengen des herausgedrückten Wassers mit $y_1, y_2, \ldots, y_n$ bezeichnet, so ist die Gleichung der durch diese Wertepaare bedingten ausgeglichenen Geraden $y = a\,x$, wo

$$a = \frac{\Sigma\, x\, y}{\Sigma\, x^2}$$

ist.[2] Unterscheiden sich dabei die nacheinander folgenden Meßtrommelablesungen durch die Einheit, so ist

$$a = \frac{1\, y_1 + 2\, y_2 + \ldots . n\, y_n}{1^2 + 2^2 + \ldots . n^2},$$

wenn n die Anzahl der geeichten, als Einheit betrachteten ganzzahligen Unterteilungen bedeutet. Die obige Gleichung ist aber nur in dem Falle gültig, wenn die einzelnen Meßpunkte bloß durch *eine* Wägung bestimmt werden. Um einen etwaigen Meßfehler zu vermeiden, ist es aber notwendig, parallele Bestimmungen auszuführen. Ist deren Anzahl m

[1] Vgl. *N. G. Heatley*, a. a. O.

[2] Vgl. *A. Milasovszky*, Mitt. berg- u. hüttenmänn. Abt. Kgl. ung. Hochschule Berg- u. Forstwes., Sopron **3**, 77 (1931), Gleichungen 8a und 11.

und werden die Einzelmessungen mit y_1', y_1'', ...; y_2', y_2'', ...; y_n', y_n'', ... bezeichnet, so wird

$$a = \frac{1\,(y_1' + y_1'' + \ldots.) + 2\,(y_2' + y_2'' + \ldots.) + \ldots. n\,(y_n' + y_n'' + \ldots.)}{m \cdot 1^2 + m \cdot 2^2 + \ldots. m \cdot n^2}$$

bzw.

$$a = \frac{1\,\frac{y_1' + y_1'' + \ldots.}{m} + 2\,\frac{y_2' + y_2'' + \ldots.}{m} + \ldots. n\,\frac{y_n' + y_n'' + \ldots.}{m}}{1^2 + 2^2 + \ldots. n^2}$$

Werden die Mittelwerte von Messungen derselben Größe mit $Y_1, Y_2, \ldots, Y_n$ bezeichnet und die Summe der im Nenner befindlichen Reihe berücksichtigt, so erhält man schließlich

$$a = \frac{Y_1 + 2 \cdot Y_2 + \ldots. n\,Y_n}{\frac{1}{6} n\,(n+1)\,(2n+1)}. \qquad (1)$$

Um die Größe der gesuchten Korrekturen zu bestimmen, wird der auf Grund der Gleichung (1) berechnete Wert von a mit den einzelnen Meßtrommelablesungen multipliziert und die gewonnenen Produkte werden mit dem Mittel der entsprechenden gewogenen Mengen des herausgedrückten Wassers verglichen.

Die Anwendung der dargelegten Methode wird an den in Tabelle I zusammengestellten Ergebnissen der Eichung der beschriebenen Büretten-konstruktion gezeigt. Die Werte der ersten mit x bezeichneten Spalte sind die Meßtrommelablesungen, bei denen die Dosierung des Wassers beendet wurde, jene der mit y bezeichneten zweiten sind die Gewichte des dabei herausgedrückten Wassers. Hier sei bemerkt, daß es zum Ausgleich des etwaigen Temperaturganges empfehlenswert ist, zuerst stets nur die Hälfte der beabsichtigten Parallelbestimmungen durchzuführen und darnach zur Eichung der nächsten, kleineren Teilung überzugehen. Erst wenn diese Versuchsreihe durch Auswägen der kleinsten Teilung beendet ist, ergänzt man die Parallelbestimmungen, wobei die Eichung der einzelnen Teilungen in umgekehrter Reihenfolge wiederholt wird.[1] Die Mittelwerte der zusammengehörigen Wägungen befinden sich in der dritten mit Y bezeichneten Kolumne. Um den Wert a gemäß der Gleichung (1) zu berechnen, multipliziert man zuerst die in der ersten und dritten Spalte befindlichen, zusammengehörigen Zahlen (s. die mit xY bezeichnete Kolumne), addiert die Produkte und teilt die Summe $\Sigma\, xY$ durch den Zahlenwert des im Nenner der Gleichung (1) befindlichen Ausdrucks, also in diesem Falle durch 140, da $n = 7$ ist. Multipliziert man den so berechneten Wert mit den einzelnen Meßtrommelablesungen, so erhält man die entsprechenden ausgeglichenen Werte der Kalibrierung, also die Zahlen der vorletzten, mit xa bezeichneten Spalte. Die letzte.

[1] Hinsichtlich der übrigen Versuchsverhältnisse siehe die in Verbindung mit der Tabelle II mitgeteilten.

mit der Bezeichnung $Y - xa$ versehene Kolumne faßt die Unterschiede zwischen den einzelnen Mittelwerten der Auswägungen und den entsprechenden ausgeglichenen Werten zusammen. Diese Differenzen sind mit hinreichender Genauigkeit mit den gesuchten Korrekturen gleich.[1]

Tabelle I.

x	y	Y	$x.Y$	$x.a$	$Y - xa$
7,000	6,9816				
	6,9859				
	6,9850				
	6,9827	6,9838	48,8866	6,9835	+ 0,0003
		+ 0,0010			
6,000	5,9832				
	5,9862				
	5,9858				
	5,9857	5,9852	35,9112	5,9858	— 0,0006
		± 0,0007			
5,000	4,9892				
	4,9911				
	4,9882				
	4,9890	4,9894	24,9470	4,9882	+ 0,0012
		+ 0,0006			
4,000	3,9882				
	3,9921				
	3,9899				
	3,9910	3,9903	15,9612	3,9906	— 0,0003
		± 0,0009			
3,000	2,9904				
	2,9934				
	2,9912				
	2,9933	2,9921	8,9763	2,9929	— 0,0008
		+ 0,0008			
2,000	1,9949				
	1,9943				
	1,9945				
	1,9937	1,9944	3,9888	1,9953	— 0,0009
		± 0,0002			
1,000	0,9988				
	0,9981				
	0,9972				
	0,9983	0,9981	0,9981	0,9976	+ 0,0005
		± 0,0003			
			$\Sigma xY = 139{,}6692$		

$$a = \frac{139{,}6692}{140} = 0{,}99764$$

[1] Es ist leicht zu berechnen, daß die richtige Korrektur mit $\frac{Y - xa}{a}$ gleich ist. Solange sich aber a von der Einheit nicht wesentlich unterscheidet, ist die obige Vereinfachung zulässig.

Es geht aus der Tabelle I hervor, daß es irreal wäre, die mit der Bürette erreichbare Genauigkeit derart steigern zu wollen, daß man bei den Ablesungen an der Meßtrommel auch die Bruchteile der kleinsten Unterteilung berücksichtigt. Bei einer Genauigkeit von $\pm 1\,\mu l$ ist es dagegen möglich, die verbrauchten Mengen der Maßflüssigkeit so zu bestimmen, daß das Ergebnis nicht nur von einem Ablesungsfehler frei ist, sondern es erübrigt sich auch, eine Korrektur zu berücksichtigen. Die berechneten Korrekturen besitzen nämlich die gleiche Größenordnung wie die mittleren Fehler der Mittelwerte, wobei die letzteren durchschnittlich nur eine relative Größe von $\pm 0{,}02\%$ und auch im ungünstigsten Falle höchstens eine von $\pm 0{,}03\%$ haben.

Es sei bemerkt, daß die beschriebene relative Eichung der Büretten-konstruktion nur dann ausreicht, wenn man auch den Wirkungsgehalt der Titrierflüssigkeiten mit Hilfe der betreffenden Meßvorrichtung bestimmt. Benutzt man aber Maßlösungen, die aus einem Präparat mit wohl definierter Zusammensetzung durch Einwägen einer entsprechenden Menge bereitet werden, so ist es unbedingt notwendig, die Bürette auszuwägen. Stellt es sich dabei heraus, daß die Abweichung zwischen Bürettenablesung und Volumen des herausgedrückten Wassers nicht vernachlässigbar ist, ist aber die Unterteilung relativ tadellos, so ist statt der Benutzung einer Korrektionstabelle eher zu empfehlen, den Titer der Maßlösung entsprechend umzurechnen.

Bei exakten Arbeiten macht auch ein anderer Umstand die Auswägung der Meßvorrichtung notwendig: Die Bestimmung der verbrauchten Maßlösungsmengen ist nämlich von einem etwaigen Temperaturfehler nicht frei. Die Anwendung der üblichen Korrektur ist nicht ausreichend, weil diese auf Grund der verschiedenen Ausdehnung von Glas und Wasser, also mit Berücksichtigung von ganz anderen Versuchsverhältnissen berechnet ist. Es ist daher notwendig, den Temperaturkoeffizienten experimentell zu bestimmen, indem man die Bürette bei verschiedenen Temperaturen mit Wasser auswägt.

Die Ergebnisse der Auswägung der untersuchten Vorrichtung sind in Tabelle II zusammengestellt. Es sei bemerkt, daß die Versuche in einer Räumlichkeit mit praktisch konstanter Temperatur nach völligem Temperaturausgleich durchgeführt wurden. Um dies zu überwachen, wurde ein Thermometer unweit der Bürette aufgestellt. Das in das Standgefäß gedrückte Paraffinöl besaß ebenfalls eine mit der der Maßlösung mindestens bis auf $\pm 0{,}2°$ C übereinstimmende Temperatur. Zwecks Kontrolle war das Vorratsgefäß für Öl mit einem Thermometer versehen. Um einen Verlust an aus der Bürette gedrücktem Wasser zu verhindern, wurde ein dünnwandiger Kolben von etwa 50 ml Inhalt mit eingeschliffenem Glasstopfen als Wägegefäß verwendet und dieser während der Entleerung der Bürette an den an der Ausflußkapillare

befestigten Gummistopfen angeschlossen. Ein in der anderen Bohrung befindliches, zu einer feinen Kapillare ausgezogenes Glasrohr ermöglichte dabei den Ausgleich des Luftdrucks.

Tabelle II.

Temperatur			Gewicht der den 7,000 Einheiten der Teilung entsprechenden Wassermengen			Temperaturkoeffizient
Einzelmessungen	Mittelwert	Unterschied	Einzelmessungen	Mittelwert	Unterschied	
12,2			6,9829			
12,3	12,3		6,9826	6,9824		
12,3			6,9824			
12,3			6,9819			
		6,8			0,026	0,00055
19,1			6,9601			
19,2	19,1		6,9563	6,956		
19,1			6,9522			
19,1			6,9560			
		9,3			0,059	0,00063
28,4			6,8941			
28,4	28,4		6,8987	6,896		
28,3			6,8942			
28,3			6,8989			
					Durchschnittlich	0,00059

Es ist auffallend, daß der Temperaturkoeffizient einen Wert besitzt, der sogar den des Wassers übertrifft. Seine Vernachlässigung würde folglich einen Fehler von etwa 0,05% pro Grad Temperaturunterschied zwischen Titerstellung und Titration verursachen. Bei exakten Arbeiten muß man daher schon bei einer Differenz von 1° C unbedingt eine Korrektur berücksichtigen. Dies geschieht fast mühelos, wenn man den Titer der Maßlösungen als Funktion der Temperatur angibt.

Um dies zu berechnen, bedenke man, daß eine Maßflüssigkeit, die bei einem Wärmegrad von t_1 in der der Einheit der Teilung entsprechenden Lösungsmenge einen Wirkungsgehalt von n_1 mval besitzt, bei einer Temperatur von t_2 in der scheinbar übereinstimmenden Lösungsmenge $\frac{n_1}{1 + b\,(t_2 - t_1)}$ mval enthält, wenn mit b der in oben beschriebener Weise bestimmte Temperaturkoeffizient bezeichnet wird. Die Normalität der Lösung ist also

$$n_2 = \frac{1}{1 + b\,(t_2 - t_1)}\, n_1. \qquad (2)$$

Man kann in Gleichung (2) den Wert des Bruches bzw. dessen Logarithmen für verschiedene Temperaturunterschiede ein für allemal berechnen. Addiert man die letzteren zu dem Logarithmus des bei einer bestimmten Versuchstemperatur jeweilig gefundenen Maßlösungstiters, so

erhält man die Logarithmen des für beliebige Wärmegrade korrigierten Titers der betreffenden Maßflüssigkeit. Es ist dabei empfehlenswert, diese Zahlen in einem auf Millimeterpapier gezeichneten Diagramm in solcher Weise zu vereinigen, daß man die Temperaturen als Abszissen und als Ordinaten nur die sich ändernden Zahlen der Mantissen aufträgt.

Selbstverständlich ist die Bürette gegen Temperaturänderungen auch insofern empfindlich, als beim Erwärmen der Versuchsanordnung etwas Maßflüssigkeit auch von selbst aus der Bürette heraustritt, bzw. sich die Lösung aus der Ausflußkapillare in das Standgefäß zurückzieht, wenn die Temperatur sinkt. Würde eine solche Änderung während der Titration entstehen, so würde im Vergleich zur Bürettenablesung zuviel oder zuwenig Titrierflüssigkeit ausfließen, also ein Fehler verursacht werden. Unter normalen Versuchsverhältnissen, also bei nicht allzu langer Dauer der Bestimmung, bei nicht zu schroffer Temperaturänderung, hat man aber erfahrungsgemäß eine solche Störung nicht zu befürchten. Nur wenn die Arbeitsbedingungen ungünstig sind, ist es notwendig, das Standgefäß in eine *Dewar*-Flasche zu stellen.

Zusammenfassung.

Es wird eine volumetrische Mikrobürette beschrieben, die die Entnahme von 0,001 bis 7 ml Maßflüssigkeit in solcher Weise ermöglicht, daß man mittels eines mit einer Meßvorrichtung, die der Mikrometerschraube ähnlich ist, verbundenen Kolbens eine bestimmte Menge Paraffinöl in das mit Maßlösung und Paraffinöl vollständig gefüllte, den Spritzflaschen ähnliche Standgefäß hineinpreßt. Die Einzelmessungen sind dabei bei einem Lösungsverbrauch von 1 ml bis auf $\pm$ 0,07%, bei einer größeren Flüssigkeitsmenge aber sogar bis auf etwa $\pm$ 0,02% reproduzierbar. Die Konstruktion ermöglicht es dabei, sämtliche mit Mängeln der Benetzung verbundene Fehlerquellen zu vermeiden, die Titrierflüssigkeiten rasch und einfach, ohne Auswaschen der Vorrichtung, auszuwechseln, wobei die letzteren nicht mit Luft in Berührung kommen usw. Um einen Temperaturfehler zu vermeiden, wird empfohlen, den Wirkungsgehalt der einzelnen Maßlösungen stets als Funktion der Temperatur anzugeben. Es wird weiters auf Grund der kleinsten Summe der Fehlerquadrate eine einfache Methode mitgeteilt, mit deren Hilfe man bei der relativen Eichung der Bürettenteilung eine möglichst weitgehende Übereinstimmung zwischen Bürettenablesung und Maßlösungsverbrauch erreichen kann.

Summary *(L)*.

The author describes a microburette, enabling to measure from 0,001 up to 7 ml of liquid, in such a way that with a measuring arrangement resembling a micrometer screw, a known quantity of paraffine oil is pressed from a flask into a stock tube perfectly filled with the titration solution and paraffine oil, constructed in a similar manner as a wash bottle.

Measurements show an accuracy of ± 0,07 % on 1 ml and ± 0,02 % on greater volumes of solutions. The errors due to liquid adhering to the glass are eliminated, the liquids can be exchanged simply and rapidly without having to clean anything; the standard solutions don't come into contact with the air.

To eliminate the temperature error, it is recommended to regard the strength of each standard solution as function of the temperature. Moreover on the basis of the smallest sum of the squares of the error, a simple method is explained by which it becomes easy to check the calibration of the burette and the correspondance between the volumes read and those really flowed.

Résumé *(W)*.

L'auteur décrit une microburette volumétrique qui permet la prise de 0,001 à 7 ml. de liquide: à l'aide d'un ballon relié à un dispositif de mesure semblable à une vis micrométrique, on introduit par pression une quantité déterminée d'huile de paraffine dans un récipient semblable à une pissette à jet et rempli de la solution étalon et d'huile de paraffine. Pour des mesures de liquide d'un volume de 1 ml., on obtient une erreur de ± 0,07 %; si les quantités de liquide sont plus grandes l'erreur sera de ± 0,02 %. La construction de l'appareil permet d'éviter toutes les sources d'erreur provenant d'un mouillage incomplet des appareils; il est possible de même de changer rapidement et d'une façon simple la solution à titrer sans avoir besoin de laver l'appareil; pour autant qu'on évite tout contact avec l'air. Pour exclure les erreurs dues à la température, l'auteur recommande d'exprimer le volume des solutions en fonction de cette température. En outre, se basant sur la somme minimale du carré des erreurs, l'auteur établit une méthode par laquelle on peut atteindre une concordance très satisfaisante entre la lecture sur la burette et la quantité de liquide, lors du jaugeage relatif de la graduation de la burette.

Systematischer Ausbau der Atomgruppen in der analytischen Chemie.

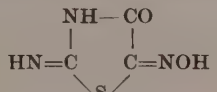
XVII. Reaktionen und Salzbildung des 5-Isonitroso-2-thiohydantoins.[1]

Von

J. V. Dubský, Brünn, und **Jos. Vrbová**, Brünn.

(Eingelangt am 21. April 1941.)

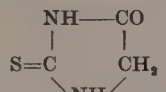
In der VII. Mitteilung[2] haben *J. V. Dubský* und *B. Mareth* die Reaktionen und die Salzbildung des Isonitroso-pseudo-thiohydantoins I



I

5-Oximino-pseudo-thiohydantoin

eingehend studiert.[3] Es war von Interesse, das Reaktionsprodukt der salpetrigen Säure auf das 2-Thiohydantoin II



II

4-Oxo-2-thion-imidazolidin

zu fassen.[4] Das Reaktionsprodukt ist entweder das wahre 1-Nitrosoderivat III

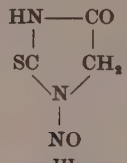
---

[1] XVI. Mitteilung. Die Reaktion der Ferrisalze mit der Isonitrosothioglykolsäure. Chem. Listy **34**, 307 (1940).

[2] Publikationen der naturwissenschaftlichen Fakultät der Masaryk-Universität Brünn Nr. 271 (1939).

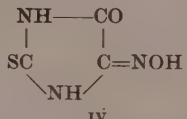
[3] Im neuesten Beilstein **27**, 286 als 4-Oxo-2-imino-5-oximino-thiazolidin bzw. 5-Oximino-pseudo-thiohydantoin bezeichnet.

[4] Im neuesten Beilstein **24**, 260 (292—295) als 4-Oxo-2-thion-imidazolin bezeichnet.



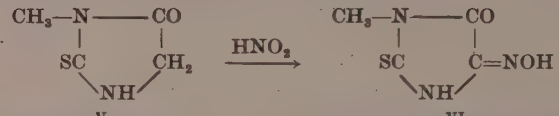
III
1-Nitroso-2-thiohydantoin

oder das 5-Isonitroso- (bzw. 5-Oximino-) Derivat des Thiohydantoins IV.



IV
4-Oxo-5-oximino-2-thion-imidazolidin
(5-Isonitroso-2-thiohydantoin)
oder 2-Thio-parabansäureoxim

3-Methyl-2-thiohydantoin (V) wird beim Behandeln mit Natriumnitrit in kalter Salpetersäure oder mit Nitroprussidnatrium in alkalischer Lösung in das Oximinoderivat VI übergeführt.[1]

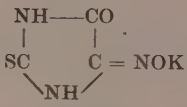


V
3-Methyl-2-thiohydantoin

VI
4-Oxo-5-oximino-3-methyl-2-thion-imidazolidin oder
1-Methyl-2-thio-parabansäure-oxim (4)

Deshalb bezeichnen wir unser Präparat als 5-Isonitroso-2-thiohydantoin (bzw. 4-Oxo-5-oximino-2-thion-imidazolidin oder 2-Thio-parabansäureoxim).

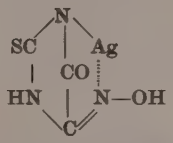
Bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf die Lösung von 2-Thiohydantoin in Eisessiglösung bei 60° erhält man unmittelbar das Kaliumsalz des 5-Isonitroso-2-thiohydantoins als goldgelbe Kriställchen, die bei 172° schmelzen.



Die wäßrige Lösung des Kaliumsalzes gibt mit Silbersalzen einen rotvioletten Niederschlag, der sich bald schwärzt. Die Farbe spricht für ein inneres Komplexsalz, wobei Silber das Wasserstoffatom der NH-Gruppe zwischen den beiden Gruppen —CS und —CO substituiert

[1] *E. Schmidt*, Arch. Pharmaz. **250**, 339 (1912), Anm.; **256**, 311 (1918); **258**, 233 (1920).

und sich mit der Nebenvalenz am Stickstoff der Oximinogruppe absättigt. Die Zusammensetzung spricht für die Bildung eines basischen Salzes:



+ AgOH.

Quecksilbersalze geben labile gelborangefarbene Niederschläge, die sich bald bräunen.

Kupfersalze geben einen dunkelrotbraunen Niederschlag eines basischen Salzes.

Bleisalze geben einen orangegelben Niederschlag, der sich sowohl als ein basisches als auch als ein Heterosalz erweist.

Cadmiumsalze geben erst nach mehreren Stunden einen orangefarbenen Niederschlag eines basischen Salzes (Antimonsalze liefern einen orangegelben Niederschlag).

Die Farbänderung der labilen Salze spricht wohl dafür, daß die Metall-Stickstoffbindung langsam aufgehoben wird und die Metall-Schwefelbindung Me—S zutage tritt.

Von den übrigen Kationen geben intensiv gelbe Lösungen $Bi^{\cdots}$, $Sn^{\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdots\cdot}$, $Al^{\cdots}$: intensiv rote Lösungen $Co^{\cdot\cdot}$ und $Ni^{\cdot\cdot}$ (braunrot).

Experimenteller Teil.

Kaliumsalz des Nitroso-2-thiohydantoins.

1,74 g des 2-Thiohydantoins[1] wurden in 30 ccm Eisessig in der Wärme gelöst. Die gelbe Lösung wurde auf 60° abgekühlt und eine Lösung von 1,28 g Kaliumnitrit in 30 ccm Wasser von 60° tropfenweise zugefügt. Das Reaktionsprodukt wurde auf dem Wasserbad bei niedriger Temperatur bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Beim Abkühlen erhält man goldgelbe Kriställchen, die scharf abgesaugt und mit wenig Wasser ausgewaschen wurden.[2] Die auf dem Tonteller getrockneten Kristalle schmelzen bei 172°: Ausbeute 1,8 g.

Gefunden: 16,04% K, 18,16% N, 36,18% H_2O (6 Stunden bei 105° getrocknet, wobei Zersetzung eintrat).

---

[1] Bereitet nach *S. Komatsu*, Mem. Coll. Science Engin. Kyoto Univ. **3**, 1 (1911); durch Chem. Zbl. **1911 II**, 537, und *T. B. Johnson* und *B. H. Nicolet*, J. Amer. chem. Soc. **33**, 1973 (1911); durch Chem. Zbl. **1912 I**, 1104.

[2] Schon beim Auswaschen mit Wasser wird das Kaliumsalz teilweise in das freie Isonitrosothiohydantoin übergeführt: deshalb der niedrige Gehalt an Kalium. Die wäßrige Lösung des Kaliumsalzes enthält freie OH′ und gibt bei der Reaktion mit Metallsalzen nur basische Salze, die zum Teil auch Metallhydroxyde adsorbieren.

Berechnet für $C_3H_2N_3O_2SK + 2^1/_2\ H_2O$: 17,13% K, 18,41% N, 19,30% H_2O.

Eine $^1/_{10}$ n-Lösung dieses Kaliumsalzes gibt mit Silbersalzen einen rotvioletten Niederschlag, der sich später bräunt und schwärzt. Quecksilber(I)- und Quecksilber(II)-salze geben orangefarbene, Bleisalze orangegelbe Niederschläge, die sich mit der Zeit bräunen. Kupfersalze liefern dunkelbraune, Cadmiumsalze erst später orangegefärbte Niederschläge. Die anderen Kationen geben keine Niederschläge, sondern ändern nur die Farbe in gelb bis rot. Die Eisen- und Chromsalze färben sich grün bis braungrün.

Das Kupfersalz.

Eine wäßrige Lösung von 0,76 g Kupferchlorid wurde mit einer wäßrigen Lösung von 2,28 g des Kaliumsalzes ausgefällt. Der erhaltene dunkelrotbraune Niederschlag wurde nach acht Stunden abgesaugt und auf Ton getrocknet. Das trockene Salz ist schwarz.

Gefunden: 26,85% Cu, 15,80% N, 11,44% H_2O.

Berechnet für $(C_3H_2N_3O_2SCuOH)_6 \cdot Cu(OH)_2 \cdot 9\ H_2O$: 27,72% Cu, 15,68% N, 11,20% H_2O.

Das Cadmiumsalz.

Eine kalte wäßrige Lösung von 1,09 g Cadmiumchlorid wurde unter stetem Rühren mit einer wäßrigen Lösung von 2,28 g des Kaliumsalzes ausgefällt. Erst nach zwölf Stunden bildet sich ein orangegefärbter Niederschlag, der abgesaugt und auf Ton getrocknet wurde.

Gefunden: 46,41% Cd, 10,88% N, 5,85% H_2O.

Berechnet für $(C_3H_2N_3O_2S \cdot CdOH)_3 \cdot 2\ Cd(OH)_2 \cdot 4\ H_2O$: 47,42% Cd, 10,63% N, 6,07% H_2O.

Das Silbersalz.

Die wäßrige Lösung von 1,70 g Silbernitrat wurde im Dunkelraum mit einer wäßrigen Lösung von 2,3 g des Kaliumsalzes unter stetem Rühren ausgefällt. Der erhaltene rosaviolette Niederschlag wurde nach zwei Stunden abgesaugt und auf dem Tonteller getrocknet. Das im Dunkeln getrocknete Salz ist graubraun.

Gefunden: 42,96% Ag, 13,43% N, 15,91% H_2O.

Berechnet für $C_3H_2N_3O_2SAg \cdot AgOH \cdot 7\ H_2O$: 42,85% Ag, 13,35% N, 10,02% H_2O.

Das Bleisalz.

Eine heiße wäßrige Lösung von 1,39 g Bleichlorid wurde mit einer Lösung von 2,28 g des Kaliumsalzes ausgefällt. Der gelbe Niederschlag wurde sofort filtriert und auf dem Tonteller getrocknet. Das getrocknete Salz ist ockergelb (falls man den Niederschlag in der Mutterlauge stehen läßt, färbt er sich schwarz).

Gefunden: 52,28% Pb, 10,08% N, 5,90% Cl, 5,58% H_2O.
Berechnet für $C_3H_2N_3O_2SPbOH \cdot C_3H_2N_3O_2SPbCl \cdot 2\,H_2O$:
52,38% Pb, 10,61% N, 4,48% Cl, 4,55% H_2O.

Zusammenfassung.

Die Reaktionen und die Salzbildung des 5-Isonitroso-2-thiohydantoins wurden studiert.

Im neutralen Milieu reagieren sofort nur die Silbersalze (rotvioletter Niederschlag), die Quecksilbersalze (gelborangefarbene Niederschläge), die Kupfersalze (rotbrauner Niederschlag), die Bleisalze (gelber Niederschlag). Alle diese Niederschläge sind labil. Im Gegensatz zum Isonitroso-pseudo-thiohydantoin reagiert 5-Isonitroso-2-thiohydantoin selektiv.

Summary.

The authors have studied the reactions and the salification of the 5-isonitroso-2-thiohydantoine.

In a neutral medium, only the fellowing salts promptly react: the salts of silver (reddish violet precipitate), the salts of mercury (yellow orange coloured precipitates), the salts of copper (reddish brown precipitate), the salts of lead (yellow precipitate). All these precipitates are labil. On the contrary to the isonitroso-pseudo-thiohydantoine, the 5-isonitroso-2-thiohydantoine gives a selective reaction.

Résumé.

Les auteurs ont étudié le réaction, ainsi que la formation des sels de l'isonitroso-5 thio-2, hydantoïne.

En milieu neutre, il ne précipite que les sels d'argent (précipité rouge violet), les sels de mercure (précipité jaune orangé), les sels de cuivre (précipité brun rouge) et les sels de plomb (précipité jaune). Tous ces précipités sont labiles. L'isonitroso-5 thio-2, hydantoïne réagit sélectivement, alors que ce n'est pas le cas pour l'isonitrosopseudothiohydantoïne.

Laboratorium *Stock*, Berlin-Dahlem.

Zur mikroanalytischen Bestimmung des Quecksilbers.

Von

A. Stock, Berlin-Dahlem.

(Eingelangt am 28. April 1941.)

Die Bestimmung kleinster Hg-Mengen bis zur Größenordnung von 10^{-8} g (0,01 γ) ist wichtig, weil ihnen eine biologische und medizinische Bedeutung zukommt (vgl. I[1]). Wir haben für die Hg-Bestimmung in organischem Material und in Luft Arbeitsweisen angegeben, die, ein Verfahren von *J. Bodnár* und *E. Szép* (II) vervollkommnend, das Hg als Metallkügelchen isolieren und dessen Gewicht aus dem mikroskopisch gemessenen Durchmesser ableiten (vgl. III bis IX).

Eine vor einiger Zeit nötig gewordene Verlegung unseres Laboratoriums bewirkte, daß die Luft in den Arbeitsräumen nicht wie in den früheren Hg-frei ist, sondern einen kleinen, um 1 γ Hg/cbm schwankenden Hg-Gehalt aufweist, der sich nicht beseitigen läßt (X). Dadurch traten Störungen bei der Bestimmung der kleinsten Hg-Mengen (1 γ und darunter) auf, so daß sich zu den früher besprochenen Fehlerquellen (Hg-Gehalt der Reagenzien usw.) eine neue hinzugesellte. Wir haben uns infolgedessen noch einmal mit den analytischen Fragen befaßt. Die Ergebnisse sind von allgemeinerer Bedeutung, weil die Lage in den meisten Laboratorien, wo Hg-Mikroanalysen ausgeführt werden, ähnlich sein wird. Es gibt ja kaum eine ältere chemische oder physikalische Arbeitsstätte, in der die Luft nicht Hg-haltig wäre, oft mehr als in unserem Falle.

Zum Verständnis des folgenden sei kurz an die Hauptabschnitte unseres bisherigen Verfahrens erinnert:

1. *Aufschließung* des organischen Materials. Es wird mit Salzsäure und $KClO_3$ (HCl—$KClO_3$) soweit zerstört, Harn mit Chlorgas (Cl), daß das vorhandene Hg als $HgCl_2$ in Lösung geht. Nach Vertreiben des Cl durch Erwärmen, nach Abzentrifugieren des Ungelösten und Zugeben von 5 mg Cu als $CuSO_4$ folgt die

[1] Die römischen Ziffern beziehen sich auf die Zusammenstellung der Abhandlungen am Schlusse dieser Mitteilung.

2. *H_2S-Fällung.* In salzsaurer Lösung, 1 Teil konz. Salzsäure (weiterhin als „HCl" bezeichnet) + 10 Teile H_2O, wird das Gemisch von CuS + HgS gefällt und mit HCl — $KClO_3$ wieder in Lösung gebracht. Bei der Analyse organischen Materials enthält der Sulfidniederschlag organische Verunreinigungen, von denen man ihn durch Wiederholen der H_2S-Fällung möglichst befreit. Zur Beseitigung des Cl wird wieder erhitzt.

3. *Elektrolyse.* Hg + Cu werden elektrolytisch auf einer dünnen Cu-Drahtspirale niedergeschlagen, mit H_2O gewaschen und getrocknet.

4. *Hg-Destillation.* Das Hg wird vom Cu-Draht in eine Kapillare destilliert, nach deren Abschmelzen unter Alkohol zu einem Kügelchen vereinigt, auf einen Objektträger gebracht und mikrometriert.

Der Hg-Gehalt der Luft verursacht Fehler zweierlei Art. Einmal nehmen alle Gefäße und Flüssigkeiten beim Aufbewahren etwas Hg auf. Man muß daher diese (einschließlich des destillierten Wassers) sorgfältig verschlossen halten, jene vor der Benutzung zur Analyse gründlich mit Cl-Wasser oder HCl—$KClO_3$ säubern. Schwerer wiegt die Hg-Aufnahme durch die Lösungen im Laufe der Analyse. Sie ist ganz gering (höchstens wenige $^1/_{1000}\,\gamma$) bei den Vorgängen, die sich in bedeckten Gefäßen abspielen, z. B. bei der Elektrolyse. Größer werden die aufgenommenen Hg-Mengen bei der H_2S-Fällung und dem darauffolgenden Vertreiben des Cl. „Blindanalysen" (mit einmaliger H_2S-Fällung) ergaben meist mehrere $^1/_{100}$, bis zu $^6/_{100}\,\gamma$ Hg.

Es läge nahe, neben jeder Hg-Analyse (A.) eine Kontrollanalyse (K.) mit den gleichen Reagenzien und auch sonst unter denselben Bedingungen zu machen und die bei K. gefundene Hg-Menge von der bei A. gefundenen abzuziehen. So hat man es auch in anderen Laboratorien bei Mikrobestimmungen des Hg fast immer getan. Doch ist gegen dieses Verfahren Verschiedenes einzuwenden. Besonders anfechtbar ist es, wenn die zu bestimmende Hg-Menge klein ist gegenüber der bei K. gefundenen. Außerdem haben wir aber festgestellt, daß die Kontrollanalysen oft weniger glatt verlaufen als die Analysen, bei denen organische Substanz (Eiweiß) zugegen ist, und daß auch gleichzeitig ausgeführte Kontrollanalysen manchmal verschiedene Ergebnisse liefern. Die Hg-Aufnahme aus der Luft schwankt auch bei möglichst gleicher Arbeitsweise. Das Ziel muß daher sein, die Korrektur durch eine Kontrollanalyse zu vermeiden und das Analysenverfahren so zu gestalten, daß trotz des Hg-Gehaltes der Luft die Hg-Aufnahme keinen störenden Betrag erreicht.

Es sei nochmals betont, daß diese Erwägungen für die Bestimmung der kleinsten Hg-Mengen gelten. Bei mehr als 1 γ Hg sind empfindliche Fehler durch einen Gehalt der Luft von etwa 1 γ/cbm nicht zu befürchten.

Die folgenden Ergänzungen unserer früheren Vorschriften gliedern sich nach den oben besprochenen Abschnitten der Analyse.

Aufschließung.

Weil das Erwärmen der Flüssigkeit zum völligen Entfernen des Cl in offenem Gefäß geschehen muß, bietet es eine besondere Gelegenheit zur Aufnahme von Hg aus der Luft. Man beseitigt deshalb, nachdem die Hauptmenge des Cl durch Erwärmen des bedeckten Gefäßes ausgetrieben ist, den Rest mit Hydroxylamin (Hydr.), wie es auch in einer weiter unten zu besprechenden Arbeit von *J. F. Reith* und *C. P. van Dijk* (XI) geschieht. Wir benutzen eine 20%ige Lösung („Hydroxylaminhydrochlorid f. Analyse" Schering; Hg-frei); auf diese beziehen sich alle folgenden Volumangaben. Hier werden davon einige Kubikzentimeter gebraucht. Die Vorteile zeigen die folgenden gleichzeitig und nebeneinander ausgeführten Analysen, bei denen von je 3 g $KClO_3$ + 20 ccm „HCl" ausgegangen, das Cl teils durch Erwärmen (*E*), teils mit Hydr. (*H*) entfernt und das aufgenommene Hg (mit einer H_2S-Fällung) wie immer bestimmt wurde. Hg gefunden: *E*. 0,057 γ, 0,036 γ; *H*. 0,009 γ, 0,007 γ. Diese Zahlen bestätigen, daß gleichzeitige Blindanalysen etwas verschiedene Hg-Werte ergeben. Durch die Anwendung des Hydr. läßt sich die Hg-Aufnahme unter 0,01 γ herunterdrücken. Bei der angeführten Analysengruppe waren die *E*.-Werte besonders hoch. Bei kleinerem *E*. sank auch *H*. entsprechend, manchmal bis auf null.

Beim Filtrieren sind die Trichter möglichst von der Luft abzuschließen. Beim Zentrifugieren in der geschlossenen Zentrifugentrommel erübrigt sich ein Bedecken der Gläser.

Reith und *van Dijk* (XI) schließen auch Harn statt mit Cl mit HCl—$KClO_3$ auf. Bis auf das Entbehrlichwerden der Cl-Bombe bringt die Änderung keine Vorteile, wie mit demselben Harn auf beide Arten durchgeführte Analysen zeigten.

Hier sei eine Erfahrung mitgeteilt, die wir bei der Analyse eines Harnes (6,5 γ Hg/1000 ccm) mit As-Gehalt (von Medikamenten) machten. Der H_2S-Niederschlag war nicht schwarzbraun, sondern bräunlichgelb. Das Hg-Destillat ließ sich wegen der Verunreinigung durch As-Oxyd nicht zu einem Tropfen vereinigen. Die Kapillare, die es unter Alkohol enthielt, wurde im Wasserbad erwärmt, bis der Alkohol größtenteils verdampft war, mit H_2O gefüllt und erhitzt, wobei sich alles Feste zusammenballte. Nach Überführen auf ein Uhrglas und 48stündigem Stehen unter H_2O waren die Beimengungen in Lösung gegangen, und das Hg-Kügelchen konnte gut mikrometriert werden.

H_2S-Fällung.

Auch hierbei sind die Gefäße tunlichst bedeckt zu halten. Das H_2S-Gas läßt man vor dem Einleiten durch zwei Waschflaschen mit Wasser gehen, weil es manchmal Spuren Hg mitführt, die den Hg-haltigen Ausgangsmaterialien entstammen. Die HCl-Konzentration darf bei der

Fällung der Sulfide in weiten Grenzen schwanken. Mit 1 „HCl" auf 5 bis 20 Teile H_2O verlief die Analyse unverändert.

Es wurde schon gesagt, daß das Gemisch von HgS + CuS bei Abwesenheit organischer Substanz weniger gut ausfällt; es setzt sich langsamer ab und läßt sich auch schlechter abzentrifugieren. Zusatz von 0,1 g Albumin zu der zu fällenden Lösung wirkte günstig. Weil die von uns benutzten Albuminsorten selbst Spuren Hg enthielten (*A.* aus Blut 0,05 bis 0,13 γ/1 g, *A.* aus Ei einige $^1/_{100}$ γ/1 g), haben wir die Sache nicht weiter verfolgt.

Auch nach dem Lösen der Sulfide in HCl — $KClO_3$ wird der Rest des Cl mit Hydr. entfernt, wofür einige $^1/_{10}$ ccm Lösung genügen.

Elektrolyse.

Mit der Elektrolyse haben wir uns besonders eingehend beschäftigt. Wie sich ergab, ist sie unter sonst unveränderten Bedingungen auch noch glatt durchzuführen, wenn der Elektrolyt (bisher mit 0,5 ccm „HCl" und 50 ccm Gesamtvolum begrenzt) bei 90 bis 100 ccm Gesamtvolum bis zu 10 ccm „HCl" und bis zu 3 g $KClO_3$ enthält. Die dabei auftretende starke Cl-Entwicklung wird mit Hydr. gedämpft, dessen Anwesenheit (bis zu 3 ccm Lösung) die Elektrolyse ebenfalls nicht stört. Nach Zugeben von 3 ccm Hydr.-Lösung zum Elektrolyten traten beim späteren Abdestillieren des Hg leichte Flocken auf, die jedoch die Bestimmung auch von wenig Hg (0,05 γ) nicht hinderten. Recht gründliches Waschen der Cu-Spirale, auf der Hg + Cu niedergeschlagen sind, ist nötig. Man tauscht zu diesem Zweck das Becherglas mit dem Elektrolyten gegen ein solches mit Wasser aus, senkt die Elektrode soweit, daß auch ihr oberes gerades, bei der Elektrolyse von der Glaskapillare umschlossenes Stück (s. VIII, S. 559) vom H_2O umspült wird, und läßt $^1/_2$ Stunde unter Strom stehen. Nach Erneuern des H_2O wird das Waschen noch $^1/_2$ Stunde fortgesetzt. Es empfiehlt sich, *in dieser Weise bei allen Analysen zu verfahren.* In das Waschwasser geht, wie wir uns überzeugten, kein Hg hinein.

Elektrolyse und Hg-Destillation erfolgten bei den kleinsten Hg-Mengen besonders glatt, wenn bei der elektrolytischen Ausfällung des Hg Hydroxylamin zugegen war. Es muß mit der besonderen Form zusammenhängen, in der sich Hg und Cu dann abscheiden. Wir *setzen dem Elektrolyten daher jetzt immer 1 ccm Hydr.-Lösung zu.*

Hg-Destillation.

Zu der früher (III) gegebenen Vorschrift und zur Abbildung des Destillationsröhrchens ist hinzuzufügen:

Bei der Bestimmung der allerkleinsten Hg-Mengen kommt es besonders darauf an, daß der Luftinhalt des Glasröhrchens, in dem die

Cu-Spirale zum Abdestillieren des Hg in die gekühlte Kapillare — schließlich bis zum Zusammenfallen des Glases — erhitzt wird, möglichst klein ist. Wir benutzen Rohre von 2,4 bis 2,8 mm lichter Weite, 0,4 bis 0,7 mm Wandstärke und etwa 20 cm Länge (*AR*-Röhren der Glaswerke Ruhr A. G. in Essen-Karnap erwiesen sich als besonders geeignet). Nach der vorgeschriebenen Reinigung wird das Rohr in der Mitte zu einer recht gleichmäßigen dünnwandigen Kapillare (4 cm lang; je nach der zu bestimmenden Hg-Menge 0,3 bis 1,0 mm weit) ausgezogen und in 4 cm Abstand von ihr auf der einen Seite rechtwinklig umgebogen. Man schiebt die das Hg tragende, 3,5 cm lange Cu-Spirale, deren gerades Ansatzstück zuvor auf einige Millimeter gekürzt worden ist, dicht an die Kapillare heran und schmilzt das Rohr etwa 1 cm vor der Spirale ab. Diese wird hierbei, um vorzeitiges Verflüchtigen von Hg zu verhüten, mit Eiswasser gekühlt (Filtrierpapierstreifen, auf den über Eis fließendes Wasser tropft; Asbestschirmchen hinter der Abschmelzstelle). Auf diese Weise bleibt der tote Raum bis zur Kapillare unter 0,5 ccm. Beim Abdestillieren des Hg kühlt man die Kapillare auf 2,5 cm Länge in derselben Art mit Eiswasser und erhitzt das Rohr zunächst in seiner ganzen Länge allmählich und gleichmäßig, zuletzt vom geschlossenen Ende her mit einem kleinen Gebläse schneller, bis das Glas die Spirale ohne Zwischenraum umschließt und das Rohr bis dicht an die kalte Stelle der Kapillare heran zusammengeschmolzen ist. Schließlich wird die Kapillare abgezogen. Das Erhitzen soll im ganzen etwa 5 Minuten dauern. Von seiner richtigen Durchführung hängt das Ergebnis der Bestimmung von Hg-Mengen unter 0,1 γ wesentlich ab. An dieser unteren Grenze des Analysenverfahrens kann die Flüchtigkeit des Hg eine störende Rolle spielen. 0,5 ccm Luft nehmen bei 0° etwa 0,005 γ Hg auf. Diese Menge müßte sich also der Kondensation und der analytischen Bestimmung entziehen, wenn die beim Erhitzen ausgetriebene Luft von Anfang bis zu Ende Hg-gesättigt wäre. In Wirklichkeit ist sie dies nicht, weil das Austreiben des in der Cu-Spirale ziemlich fest gebundenen Hg nicht gleichmäßig, sondern im wesentlichen innerhalb eines eng begrenzten Temperaturgebietes erfolgt, insbesondere noch nicht beim Beginn des Erwärmens. Der Fehler braucht deshalb bei sachgemäßem Arbeiten den angegebenen Betrag nicht zu erreichen. Man könnte meinen, es sei am zweckmäßigsten, das Hg durch schroffes Erhitzen möglichst schnell in die vorgelegte Kapillare zu treiben. Dann tritt aber ein neuer Fehler auf: Das Hg schlägt sich in der Kapillare zu unvollständig oder auch auf einer so langen Strecke feinstverteilt nieder, daß es sich später nicht zu einem Kügelchen vereinigen läßt.[1] Für die analytische Er-

[1] Beispielsweise beträgt die Strömungsgeschwindigkeit der Luft (0,5 ccm) bei einem Durchmesser der Kapillare von 0,3 mm und einer Gesamterhitzungsdauer von $^1/_2$ Minute im Durchschnitt etwa 240 mm je Sekunde.

fassung der unter 0,1 γ liegenden Hg-Mengen empfiehlt sich: 0,3 bis 0,4 mm weite, ganz dünnwandige (etwa 0,1 mm) Kapillare, damit die Kühlung recht wirksam wird; besonders allmähliches Anheizen des ganzen Rohres zu Beginn, so daß schon möglichst viel Luft ausgetrieben ist, ehe das Hg abdestilliert. Örtliches Wiederabkühlen des Rohres während des Erhitzens ist selbstverständlich zu vermeiden, weil dadurch die Hg mitnehmende Luftmenge vergrößert würde. Hält man sich an diese Regeln, so kann auf die früher für die Bestimmung der kleinsten Hg-Mengen angeratene Kühlung mit flüssiger Luft verzichtet werden. Sie verumständlicht die Analyse und bringt auch die Gefahr einer Verstopfung der Kapillare durch mit dem Hg niedergeschlagenes Eis.

Welche Genauigkeit sich durch Einhaltung dieser Vorschriften erreichen läßt, zeigen die folgenden Analysen, bei denen $HgCl_2$-Lösungen unmittelbar elektrolysiert wurden (50 oder 100 ccm Gesamtvolum; 0,5 oder 1 ccm „HCl"; 1 ccm Hydr.-Lösung):

Angewandt γ Hg	Gefunden γ Hg
0,10	0,102; 0,102; 0,102; 0,102
0,05	0,051; 0,049; 0,049; 0,049; 0,051; 0,049
0,02	0,018; 0,020; 0,020; 0,018; 0,019; 0,020
0,01	0,010; 0,010; 0,009; 0,010; 0,009; 0,010

Bei dieser Gelegenheit sei nochmals darauf aufmerksam gemacht, daß die äußerst verdünnten wäßrigen $HgCl_2$-Lösungen wegen der Bildung eines molekularen $HgCl_2$-Filmes an ihrer Oberfläche und wegen des Verdampfens von $HgCl_2$ aus diesem Film schnell an $HgCl_2$ verarmen (IX). Sie müssen deshalb aus stärkeren frisch hergestellt oder mit HCl angesäuert werden, was jene Erscheinungen verhindert.

Reinheit und Prüfung der Reagenzien.

Unser Verfahren benutzt an Reagenzien nur Salzsäure, $KClO_3$ und Hydroxylaminhydrochlorid. Die beiden Salze sind Hg-frei im Handel, müssen aber natürlich vor der Verwendung geprüft werden.

Auch die besten Sorten Salzsäure („für Analyse" oder „forensischen Gebrauch") enthalten immer mehr oder weniger Hg, auf das bei der Reinheitsprüfung an der Lieferstelle kein Wert gelegt wird. Manche Proben, die wir bezogen, hatten nur 0,1 γ Hg/1000 ccm und ließen sich ohne weiteres für die Analysen benutzen. Andere dagegen mit 300 γ Hg/1000 ccm waren unbrauchbar. Durch ein- oder zweimaliges Abdestillieren der Hauptmenge ist auch aus ihnen ein Hg-freies Destillat zu gewinnen, da das Hg im Rückstand bleibt (IX).

Die Hg-Bestimmung in den drei Reagenzien läßt sich in einfacher Weise durch unmittelbare Elektrolyse ohne vorherige H_2S-Fällung und daher ohne Störung durch einen Hg-Gehalt der Luft vornehmen:

Salzsäure. Man kocht eine genügende Menge auf etwa ein Zehntel ein, verdünnt 15 ccm des Rückstandes auf 90 ccm, elektrolysiert unter Hydr.-Zugabe usw.

Hydroxylaminhydrochlorid. Man bringt 3 ccm der 20%igen Lösung mit 1 ccm „HCl" und Wasser auf 90 ccm, elektrolysiert usw. Die Cu-Spirale ist besonders sorgfältig mit H_2O zu waschen.

Kaliumchlorat. 20 ccm „HCl" werden in einem Kolben mit 20 ccm H_2O verdünnt. Man gibt 3 g $KClO_3$ in kleinen Anteilen hinzu, läßt über Nacht stehen, versetzt danach mit 2 ccm Hydr.-Lösung, spült in ein Becherglas, verdünnt auf 90 ccm, elektrolysiert usw.

Die Hg-Mikrobestimmung nach *Reith* und *van Dijk*.

Die holländischen Forscher beschreiben in ihrer schon erwähnten Arbeit (XI) ein „einfacheres" Verfahren, indem sie das unserige als zu zeitraubend bezeichnen und an den dafür nötigen „besonderen Apparaturen" Anstoß nehmen. Unsere „besondere Apparatur" besteht nur in dem zum Mikrometrieren der Hg-Kügelchen geeigneten Mikroskop, sofern man nicht auch Akkumulatoren als solche ansehen will. Alles übrige sind gewöhnliche Hilfsmittel des chemischen Laboratoriums. Die Herren *R.* und *v. D.* irren, wenn sie angeben, wir nähmen die Destillation des Hg „im Vakuum" vor.

Sie selbst benutzen die bekannte Bindung des Hg durch Dithizon zu einer titrimetrischen (20 bis 100 γ Hg) oder colorimetrischen (bis 20 γ) Bestimmung des Hg. Die Aufschließung des organischen Materials und die H_2S-Fällung erfolgen im wesentlichen wie bei uns.[1] Die eigentliche Hg-Analyse erfordert mehrfaches Ausschütteln mit Dithizon- und $KMnO_4$-Lösungen[2] und braucht, wenn man nur die wirkliche Tätigkeitsdauer berücksichtigt, kaum weniger Zeit als Elektrolyse und Hg-Destillation. An Genauigkeit ist sie, besonders für die Bestimmung der kleinsten Hg-Mengen, dem mikrometrischen Verfahren sehr unterlegen.[3] Keinesfalls macht sie es entbehrlich.

Die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* unterstützte auch diese Untersuchungen. Fräulein *Ruth Lehmann* und Fräulein *Martha Zimmermann* danke ich für ihre eifrige und sorgfältige analytische Arbeit.

---

[1] Es werden vor der Fällung 20 mg Cu (statt 5 mg) zugesetzt und die Sulfide mit Cl (statt mit HCl—$KClO_3$) gelöst, wie wir es früher getan hatten.

[2] Bedenklich muß die Benutzung von Schwefelsäure erscheinen, die nach unseren Feststellungen immer erheblich Hg-haltig ist. Die Verfasser sagen hierüber nichts.

[3] Für weniger als 1 γ Hg kommt sie nicht in Betracht. — Von 5 und 10 γ Hg, die einem an sich laut Analyse 13,2 γ Hg enthaltenden Harn zugesetzt waren, wurden nur 3,2 und 7,4 γ Hg gefunden (S. 192).

Zusammenfassung.

Unsere früheren Vorschriften für die mikrometrische Bestimmung kleinster Hg-Mengen werden in verschiedener Hinsicht ergänzt, insbesondere für die Analyse reiner $HgCl_2$-Lösungen und für den Fall, daß die Luft im Arbeitsraum Hg-haltig ist.

Hier sei hervorgehoben: Das überschüssige Cl wird statt durch Erwärmen mit Hydroxylamin beseitigt. Die Elektrolyse ist auch bei größerem HCl-Gehalt und größerem Volum des Elektrolyten (bis zu 100 ccm) anstandslos durchzuführen. Unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln beim Abdestillieren des Hg läßt sich die Bestimmung der kleinsten Hg-Mengen, unter 0,1 γ, auch ohne Kühlen der Vorlage mit flüssiger Luft genügend genau vornehmen.

Es werden einfache Verfahren zur Hg-Bestimmung in den benötigten Reagenzien HCl, $KClO_3$ und Hydroxylaminhydrochlorid angegeben.

Die kürzlich erschienene Arbeit von *Reith* und *van Dijk* über eine mikroanalytische Bestimmung des Hg mit Dithizon wird besprochen.

Summary *(L).*

We have completed different points of our former paper on the microdetermination of very small quantities of Hg, and especially for the analyses of pure $HgCl_2$ solutions, and the case when Hg is present in the laboratory atmosphere.

It is added: That the excess of chlorine is eliminated by hydroxylamine instead of by heating. Electrolysis can be carried out even if the HCl concentration or the volume of the electrolyte (up to 100 ccm.) is great. If one keeps to the known precautions in the distillatio nof Hg, the determination of the smallest quantities of Hg, below 0,1 γ, can be done with sufficient accuracy even without cooling the receptor by liquid air.

The determination of Hg in the reagents HCl, $KClO_3$ and hydroxylamine hydrochloride is given.

The lately issued paper of *Reith* and *van Dijk* on a microanalytical determination of Hg with dithizon is discussed.

Résumé *(W).*

Nous complétons les prescriptions que nous avons déjà données pour le microdosage de très petites quantités de mercure; et ceci pour diverses raisons, notamment dans le cas d'analyses de solution de $HgCl_2$ pur, ou d'analyses conduites dans une atmosphère contenant de la vapeur de mercure.

Il faut relever les faits suivants: l'excès de chlore n'est plus éliminé par chauffage, mais au moyen d'hydroxylamine. L'électrolyse peut être conduite sans inconvénient en présence d'une importante quantité d'HCl et dans un volume plus considérable de l'électrolyte (jusqu'à 100 cmc.). En observant certaines précautions, lors de la distillation du mercure, on parvient à doser avec assez d'exactitude de très petites quantités de mercure, inférieures à 0,1 γ, et cela sans refroidir le récipient avec de l'air liquide.

On donne un procédé simple de détermination du mercure dans les réactifs nécessaires, HCl, $KClO_3$ et chlorhydrate d'hydroxylamine. Il est fait mention d'un récent article de REITH et VAN DIJK sur un microdosage du mercure au moyen de la dithizone.

Erwähnte Veröffentlichungen:

I. *A. Stock*, Der Quecksilbergehalt des menschlichen Organismus. Biochem. Z. **304**, 73 (1940).

II. *I. Bodnár* und *E. Szép*, Ultramikromethode zur Bestimmung des Quecksilbers. Biochem. Z. **205**, 219 (1929).

III. *A. Stock* und *H. Lux*, Die quantitative Bestimmung kleinster Quecksilbermengen. Z. angew. Chem. **44**, 200 (1931).

IV. *A. Stock*, *H. Lux*, *F. Cucuel* und *H. Köhle*, Zur mikrometrischen Bestimmung kleinster Quecksilbermengen. Z. angew. Chem. **46**, 62 (1933).

V. *A. Stock*, *F. Cucuel* und *H. Köhle*, Die Bestimmung kleinster Quecksilbermengen in organischem Material. Z. angew. Chem. **46**, 187 (1933).

VI. *A. Stock* und *F. Cucuel*, Die Bestimmung des Quecksilbergehaltes der Luft. Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 122 (1934).

VII. *A. Stock*, Über Verdampfung, Löslichkeit und Oxydation des metallischen Quecksilbers (nach Versuchen von *F. Cucuel*, *F. Gerstner*, *H. Köhle* und *H. Lux*). Z. anorg. allg. Chem. **217**, 241 (1934).

VIII. *A. Stock* und *N. Neuenschwander-Lemmer*, Die mikroanalytische Bestimmung des Quecksilbers. Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 550 (1938).

IX. *A. Stock*, Grenzschichtenerscheinungen und die mikroanalytische Quecksilberbestimmung. Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1844 (1939).

X. *A. Stock*, Mehr Vorsicht mit Quecksilber! Z. physik. Chem. **189** (*Bodenstein*-Festband) 63 (1941).

XI. *J. F. Reith* und *C. P. van Dijk*, De microbepaling van kwik in biologisch materiaal bij chronische vergiftigingen. Chem. Weekbl. **37**, 186 (1940).

Aus dem Chemischen Institut der Universität Königsberg i. Pr.

Über einen neuen empfindlichen Nachweis und colorimetrische Bestimmung geringer Mengen von Aceton und Acetaldehyd.[1]

Von

R. Berg.

(Eingelangt am 1. Juli 1941.)

Benzoldiazoniumsalze geben mit Aceton bzw. Acetaldehyd eine intensive Rotfärbung, die längere Zeit bestehen bleibt.

Reagensbereitung: 0,15 ccm Anilin + 5 ccm 2 n-Salzsäure werden bei 0° mit 1 ccm 10%iger Natriumnitritlösung versetzt.

Die zu prüfende wäßrige Lösung wird tropfenweise bei Zimmertemperatur mit dem frisch bereiteten Reagens versetzt, bis eine purpurrote Färbung entstanden ist. Nach 5 bis 10 Minuten tritt selbst bei 1 γ eine rosarote Färbung auf, die sich etwa 10 Minuten im gleichen Farbton hält, dann aber allmählich verblaßt. Eine gleichzeitig angesetzte Standardlösung von bekanntem Gehalt gestattet eine annähernde colorimetrische Bestimmung.

[1] Vorläufige Mitteilung. Wegen Einberufung des Mitarbeiters des Verfassers konnte die Untersuchung über das Verhalten anderer aromatischer Diazoniumverbindungen mit Keto- und Aldehydgruppen nicht weiter verfolgt werden. Eine zusammenfassende Mitteilung wird später in dieser Zeitschrift veröffentlicht werden.

Über die Deutung der Vorgänge bei der potentiometrischen Titration nach der Dead-Stop-Methode von Foulk und Bawden.[1]

(Ein Beitrag zur Klärung des elektromotorischen Verhaltens unangreifbarer Metalle.)

Von

W. Böttger und **H.-E. Forche**, Hannover.

(Eingelangt am 12. Juli 1941.)

1. In dieser Mitteilung soll zu der Frage Stellung genommen werden, wie das Ansprechen der Elektroden bei der von *C. W. Foulk* und *A. T. Bawden* angegebenen sog. *Dead-Stop*-Methode zu verstehen ist. Auf das Verfahren selbst, das von dem einen von uns (*B.*) in dem Beitrag über Potentiometrische Maßanalyse[2] näher beschrieben ist, soll hier nur insoweit eingegangen werden, als es zum Verständnis der weiteren Darlegungen unerläßlich ist. Die Arbeitsweise zeichnet sich vor anderen durch große Einfachheit aus und besitzt noch einige weitere Vorzüge. Die Einfachheit besteht darin, daß zwei gleiche Elektroden (Platindrähte) benützt werden, die bei der einen Ausführungsweise (A) zusammen in den Titrierbecher tauchen. An die Elektroden wird bei der Verwendung zur Titration von Thiosulfat bzw. Natriumarsenit mit Jodlösung eine geringe (Polarisations-) Spannung von 10 bis 15 mV angelegt, die mit Hilfe eines geeigneten Widerstandes von der Stromquelle abgezweigt wird. In dem so gebildeten Stromkreis befindet sich ein Zeigergalvanometer, das auf hinreichend kleine Stromstärken anspricht. Das von uns verwendete Instrument gab auf 1×10^{-6} A einen Ausschlag von einem Teilstrich. Die Flüssigkeit wird während der Titration durch eine Rührvorrichtung in Bewegung gehalten. Die dabei auftretenden Erscheinungen sind die folgenden: Wenn von Thiosulfat- bzw. Arsenitlösung ausgegangen und Jodlösung zugegeben wird, bleibt der Zeiger bei hinreichend rascher Durchmischung bis zu weitgehender

[1] *C. W. Foulk* and *A. T. Bawden*, J. Amer. chem. Soc. **48**, 2045 (1926): A New Type of End-Point in Electrometric Titration and its Application to Iodometry.

[2] „Physikalische Methoden der Analytischen Chemie" (herausgeg. von *W. Böttger*), III. Teil, S. 613 ff.; Leipzig 1939.

Annäherung an den Endpunkt in Ruhe. Die Annäherung an den Äquivalenzpunkt macht sich durch vorübergehende Ausschläge am Galvanometer bemerkbar. Ein sehr kleiner Überschuß des Reagens (von einem Tropfen 0,01 bis 0,005 n-Kaliumtrijodid-Lösung) offenbart sich durch einen *deutlichen* Ausschlag am Galvanometer, und zwar wird das Ende der Titration auf diese Weise eher erkannt als mittels Stärkelösung. Wenn der Rührer abgestellt wird, nimmt der Ausschlag nicht unbeträchtlich ab. Bei der umgekehrten Titration sinkt der anfänglich bestehende Ausschlag auf Null, wenn die Trijodidmenge etwas unter den Betrag gesunken ist, der zur Aufrechterhaltung der Blaufärbung erforderlich ist, und bleibt bei weiterer Zugabe von Titrierlösung (Thiosulfat bzw. Arsenit) auf Null stehen. Deshalb wird die Arbeitsweise als *Dead-Stop*-Methode bezeichnet.

Die Verfasser führen das Nichtansprechen bzw. Ansprechen der Elektrode(n) auf die Aufrechterhaltung bzw. Vernichtung der durch die angelegte Spannung hervorgerufenen Beladung der Elektroden mit Wasserstoff bzw. Sauerstoff (Polarisation) zurück, die den Stromfluß durch die Zelle unterbindet oder (bei Aufhebung der Polarisation) vor sich gehen läßt. Das Verhalten eines Elektrodenpaares hängt nach den Verff. also ganz davon ab, ob ein in dem Titriergefäß enthaltener Stoff die Beladung der einen Elektrode infolge chemischer Wechselwirkung mit Wasserstoff bzw. Sauerstoff aufheben und dadurch Stromfluß herbeiführen kann oder nicht. In dem besprochenen Falle beruht das Verbleiben des Zeigers des Galvanometers in der Nullstellung beim Obwalten eines Überschusses von Thiosulfat bzw. Arsenit auf dem Umstand, daß beide Elektroden mit Wasserstoff bzw. Sauerstoff beladen bleiben, so daß die Gegenwirkung der Polarisation voll zur Geltung kommt, weil die Wechselwirkung des oxydierbaren Stoffes mit Sauerstoff zu träge vor sich geht. Und das Eintreten eines Ausschlages bei der Überschreitung des Endpunktes ist nach den Verff. auf die Beseitigung der Wasserstoffbeladung der mit dem Minuspol der polarisierenden Zelle verbundenen Elektrode durch die rasch erfolgende Reaktion des Wasserstoffs mit Trijodid zurückzuführen.

Obwohl diese Auffassung auf den ersten Blick sehr einleuchtend erscheint, können wir uns ihr nicht anschließen und werden im folgenden eine andere Auffassung entwickeln, die mit den geltenden Vorstellungen über die galvanische Stromerzeugung widerspruchsfrei vereinbar sein dürfte.

Die Verfasser weisen in ihrer Abhandlung noch auf eine andere Ausführungsweise hin, die nach ihrer Ansicht auf dem gleichen Prinzip beruht. Wenngleich diese Arbeitsweise keineswegs einen Vorzug vor der im ersten Abschnitt behandelten verdient, da sie weniger einfach ist, soll hier gleichwohl auf sie kurz eingegangen werden, weil die von uns vertretene

Deutung durch Versuche gewonnen worden ist, bei denen wir uns dieser Arbeitsweise (B) bedient haben. Diese weicht von der zuerst beschriebenen in der Beziehung ab, daß dabei eine polarisierende Batterie nicht erforderlich ist. Es wird dafür mit zwei Halbzellen gearbeitet, die durch einen mit einer Salzlösung beschickten Heber leitend verbunden sind. Die eine ist mit einer verdünnten (2%igen), die andere mit einer konzentrierten (25%igen) KJ-Lösung beschickt. In dem die verd. KJ-Lösung enthaltenden Becherglase kann die Titration von Thiosulfat- bzw. Arsenitlösung mit Trijodidlösung ausgeführt werden. Nach Ansicht der Verff. liefert „die von den beiden KJ-Lösungen gebildete Konzentrationskette ein für die Endpunktanzeige ausreichendes Potential"

Ehe auf die grundlegende Frage eingegangen wird, inwiefern diese Anordnung überhaupt eine Konzentrationskette darstellt, sollen die Erscheinungen besprochen werden, die uns bei den mit Elektrodenkombinationen dieser Art ausgeführten Versuchen entgegengetreten sind. Es soll nur vorausgeschickt werden, daß wir die experimentellen Angaben der Verff. bestätigt, aber darüber hinaus festgestellt haben, daß die Titration auch in der Halbzelle mit der konz. KJ-Lösung ausführbar ist, wenn zu der verd. KJ-Lösung etwas Thiosulfatlösung zugesetzt wird (vgl. hierzu S. 142).

2. Um einen tieferen Einblick in den elektrochemischen Mechanismus zu gewinnen, sind von dem einen von uns (*F.*) bereits während der Abfassung des auf S. 138 erwähnten Beitrages über Potentiometrische Maßanalyse Versuche ausgeführt worden, bei denen die konz. KJ-Lösung durch andere Elektrolyte, nämlich durch konz. Bromid-, Chlorid- bzw. Sulfatlösung, ersetzt wurde. Es war dabei festgestellt worden, daß man mit Bromidlösung ebensogut zum Ziele kommt, dagegen nicht mit einer Chlorid- oder Sulfatlösung. In diesen Fällen spricht das Instrument beim Auftreten eines Überschusses von Trijodid erst dann an, wenn auf die andere Seite (also in das Becherglas mit der Chlorid- bzw. Sulfatlösung) eine kleine Menge von Thiosulfatlösung gegeben wird. Auch ein Zusatz von Jodidlösung erweist sich als wirksam, jedoch ist vom Jodid eine größere Menge als vom Thiosulfat erforderlich. Es braucht kaum gesagt zu werden, daß das Ansprechen des anzeigenden Instruments um so prompter erfolgt, je größer die Konzentration des Thiosulfats auf der Anodenseite der Zelle ist. In dieser Beziehung ist noch zu bemerken, daß die Elektrode, die von der konz. Jodidlösung bzw. von Chlorid- (oder Sulfat-) Lösung (mit einem Zusatz von Thiosulfat bzw. Jodid) umspült wird, als Anode funktioniert und die andere Elektrode, die in das Gefäß mit der verd. Jodidlösung taucht, entsprechend als Kathode. Das heißt, wenn ein Überschuß von Jod beim Titrieren von Thiosulfat oder Arsenit mit Trijodidlösung auftritt, kommt es zu einem Fließen des (positiven) Stromes innerhalb der Zelle von der Halbzelle mit der konz.

Jodid- oder Chlorid-Thiosulfat- oder Jodidlösung zur Halbzelle mit der verd. Jodidlösung. Der Ort der Stromerzeugung ist ohne Zweifel die Elektrode, an welcher ein Überschuß von Jod bzw. Trijodid auftritt, und die Stromerzeugung beruht offenbar darauf, daß an dieser Elektrode Jod nach einem der Schemata:

$$J_2 \rightarrow 2\,J^- + 2\,(+) \quad \text{bzw.} \quad J_3^- \rightarrow 3\,J^- + 2\,(+)$$

elektromotorisch in Reaktion tritt und der Elektrode den Charakter der Kathode erteilt. Damit dies aber prompt, nämlich bei einem ganz kleinen Überschuß von Titrierlösung, eintreten kann, ist es notwendig, daß an der anderen Seite der Zelle Anionen vorhanden sind, die unter Abgabe von Elektronen an die Elektrode eine *freiwillig* verlaufende stoffliche Änderung erfahren können. In dieser Weise können Thiosulfat- oder Jod-Ionen reagieren, nämlich nach dem Schema:

$$2\,S_2O_3^{=} \rightarrow S_4O_6^{=} + 2\,(-)$$

$$\text{bzw.} \qquad 2\,J^- \rightarrow J_2 + 2\,(-).$$

Wenn diese Auffassung richtig ist, dann ist diese Wirkung auch von anderen Stoffen bzw. Ionen zu erwarten, die leicht reduzierbar sind, während solche Ionen (wie $SO_4^{=}$ oder Cl^-) versagen, bei denen die Haftfestigkeit des Elektrons eine größere ist, die mit anderen Worten schwerer reduzierbar sind.

Um die Gültigkeit dieser Auffassung zu erhärten, sind neuerdings Versuche ausgeführt worden, die so angelegt waren, daß von zwei Halbzellen ausgegangen wurde, von denen die eine mit 1 n-, die andere mit 0,1 n-Kaliumsulfatlösung beschickt war. In den aus dieser Zelle und dem Galvanometer gebildeten Stromkreis wurde eine von einem Akkumulator abgezweigte Spannung von etwa 15 mV so angelegt, daß der Pluspol des Akkumulators mit der in die konz. Kaliumsulfatlösung tauchenden Elektrode (also der Anode) in Verbindung stand. Wurde in die andere Lösung tropfenweise 0,1 n-Thiosulfatlösung und dann tropfenweise etwa 0,1 n-Trijodidlösung gegeben, so erfolgte beim Auftreten einer ganz schwachen Gelbfärbung ein Ausschlag des Galvanometerzeigers, der von geringer Stärke und obendrein unbeständig war. Wurden aber in die 1 n-Lösung des Elements einige Tropfen 0,1 n-Thiosulfatlösung gegeben, so sprach die Elektrode bei der wechselweisen Zugabe von Thiosulfat- (oder Arsenit-) Lösung bzw. Trijodidlösung zu der verd. Lösung auf die an der Indikatorelektrode stattfindenden stofflichen Änderungen weitaus prompter an. (Die Rolle des Thiosulfats ist in den beiden Halbzellen eine durchaus verschiedene. Im Titrierbecher wirkt es als Maßlösung für Jod bzw. Trijodid oder umgekehrt. Es ist dort jedoch für die Stromerzeugung nur indirekt von Bedeutung. Dagegen spielt es in der anderen, die Anode des Elements umspülenden Lösung die Rolle

des „*Stromflußvermittlers*", die auf der leichten Abgabe von Elektronen beruht [siehe oben] und von einem beliebigen anderen Stoff übernommen werden kann, der in dieser Hinsicht das gleiche Verhalten zeigt.)

Es hat sich in der Tat ergeben, daß auch durch Zugabe anderer reduzierender Stoffe, wie Ferrosulfat-, Ferrocyanid-, Natriumsulfit- oder Hydrazinsulfatlösung, zur Anodenseite eine den Stromfluß vermittelnde Wirkung ausgeübt wird. *Tetrathionat*, das bei der Reaktion zwischen Thiosulfat und Jod entsteht, zeigt dagegen als schwerer oxydierbarer Stoff diese Wirkung nicht.

3. Im Laufe der weiteren Versuche hat sich herausgestellt, daß die Anwendung einer polarisierenden Zelle bei dieser Art der Ausführung (nämlich bei Trennung des Anoden- und Kathodenraumes) überhaupt entbehrlich ist, selbst dann, wenn die als eigentlicher Stromleiter wirkende Lösung (z. B. Kaliumsulfat) auf beiden Seiten in gleicher Konzentration vorhanden ist. In diesem Falle würde also die von der „Konzentrationskette ausgehende Polarisation" beim Arbeiten nach der Methode B nicht zur Wirkung kommen.

Um dies noch überzeugender zu belegen, sind zwei Parallelversuche unter Messung des an den Elektroden der beiden Halbelemente bestehenden Potentialunterschieds — der E des Elements — nach der Kompensationsmethode ausgeführt worden. In dem einen (ersten) Falle wurde von zwei verschieden konzentrierten Lösungen von Kaliumsulfat (1 n und 0,1 n) ausgegangen, während im zweiten Falle beide Elektroden in 1 n-Lösung von Kaliumsulfat tauchten. Beim ersten Versuche wurde eine anfängliche Spannung von 51 mV beobachtet (wobei die in die konz. Lösung tauchende Elektrode Anode war), die auf 114 mV anstieg, wenn zu der konz. Lösung 3 Tropfen 0,1 n-Thiosulfatlösung gegeben wurden. (Dies ist die „stromflußvermittelnde" Wirkung, von der weiter oben [S. 140] die Rede war.) Die Spannung sank wieder auf 60 mV ab, wenn ein gleicher Zusatz von Thiosulfatlösung zur verd. Kaliumsulfatlösung (Kathodenseite) gemacht wurde. Als dann zu der die Kathode umspülenden Lösung tropfenweise 0,1 n-Kaliumtrijodidlösung gegeben wurde, ergaben sich die folgenden E-Werte:

Nach dem	1.	Tropfen	KJ_3-Lösung			70	mV
„ „	2.	„	„	„		75	„
„ „	3.	„	„	„		80,5	„
„ „	4.	„	„	„	(noch keine Verfärbung)	89	„
„ „	5.	„	„	„	(ganz schwach gelbliche Färbung)	292	„
„ „	6.	„	„	„	(schwach gelbe Färbung)	328	„
„ „	7.	„	„	„	(deutliche gelbe Färbung)	340	„

Beim zweiten Versuch mit beiderseits 1 n-Kaliumsulfatlösung betrug der Anfangswert der Kette 21 mV; er war also nicht, wie erwartet wurde, gleich Null. Es hängt dies offenbar mit ungleichmäßiger Beschaffenheit der Oberfläche der beiden Elektroden oder einem Unterschied in der Beladung mit Sauerstoff zusammen, worauf weiter unten noch eingegangen wird. Im übrigen war der Verlauf der Spannungsänderung nach den beiderseitigen Zusätzen von Thiosulfat und dann von Trijodidlösung zur Kathodenseite

der gleiche. Es besteht also in bezug auf die Größe der Spannungsänderung beim Überschreiten des Äquivalenzpunktes kein in Betracht kommender Unterschied. Der Schluß, daß der Ausschlag am Galvanometer auf die elektromotorische Wirkung des auftretenden freien Jods (Trijodids) zurückzuführen ist und daß an der Anode ein diese Wirkung verstärkender Einfluß im Spiele ist, kann damit als völlig eindeutig erwiesen gelten.

Am Ende des zweiten Versuches sind überdies noch die Potentiale der beiden Elektroden gegen die Lösung durch Kombination mit einer ges. Calomelelektrode und Messung der Spannung der so gebildeten Kette nach der Kompensationsmethode bestimmt worden. Für die Elektrode, die in die eine kleine Menge freien Jods enthaltende Lösung tauchte, ergab sich das Potential zu + 692 mV, für die in die jodfreie Lösung tauchende Elektrode (Anode) der Wert + 347 mV.

Es erscheint hiernach berechtigt, die hier gegebene Deutung für das Ansprechen der Elektroden beim Arbeiten mit zwei Halbzellen, die durch einen mit ges. KCl-Lösung gefüllten Stromschlüssel verbunden sind, als zutreffend anzuerkennen.

4. Es bleibt noch übrig, auf zwei Fragen kurz einzugehen, um über das Funktionieren der *Dead-Stop*-Methode volle Klarheit zu gewinnen. Es ist einmal die Frage zu klären, ob bei der ersten Ausführungsweise Polarisation in dem von *Foulk* und *Bawden* dargelegten Sinne im Spiele ist, und weiterhin ist die Frage zu beantworten, wie der elektromotorische Antrieb bei einer aus einer konz. (25%igen) und einer verd. (2%igen) KJ-Lösung und zwei gleichen unangreifbaren Elektroden gebildeten Kette (Ausführungsweise B) zustande kommt.

Zur ersten Frage ist geltend zu machen, daß es nicht zu verstehen wäre, wie es bei einer so geringen polarisierenden Spannung von 15 mV, wobei noch zu beachten ist, daß nur ein Teil von ihr zur Wirkung an den Elektroden kommt, weil sie an das aus Titrierbecher *und* Galvanometer gebildete System angelegt ist, zu einer Beladung der Elektroden mit Sauerstoff bzw. Wasserstoff kommen soll. Es ist dabei zu beachten, daß eine ausgeglühte Platinelektrode, die mit Luft in Berührung gewesen (also in Luft erkalten gelassen worden) ist, eine unverkennbare Beladung mit Sauerstoff aufweist, die zwar klein, aber doch so beträchtlich sein dürfte, daß sie nur durch eine sichtbare Entwicklung von Wasserstoff aufgehoben werden könnte, zumal in der umgebenden Lösung noch weiterer Sauerstoff enthalten ist. Bei einer mit einer so geringen Spannung von weniger als 15 mV ausgeübten polarisierenden Wirkung kann deshalb nicht gut von einer *Depolarisation* der einen mit Wasserstoff beladenen Elektrode gesprochen werden. Es ist aber ohne weiteres zu verstehen, daß das beim Titrieren von Thiosulfat bzw. Arsenit mit Jodlösung beim Überschreiten des Äquivalenzpunktes auftretende Jod auch in sehr kleiner Konzentration elektromotorisch, und zwar in kathodischem Sinne wirksam sein kann. Es wird dies durch die auf S. 142 erwähnten Spannungsmessungen bestätigt, die sich allerdings auf die Ausführungs-

weise B beziehen, deren Ergebnisse aber sinngemäß auf die Bestimmungsweise A übertragen werden dürfen.

Es bleibt dann jedoch noch die Frage zu beantworten, wie bei der Ausführungsweise A, wobei zwei gleiche Elektroden in den Titrierbecher tauchen, die Ausbildung des anodischen bzw. kathodischen Charakters der Elektroden als Vorbedingung für das Ansprechen des Systems zustande kommt, wenn mit einer Beladung der Kathode mit Wasserstoff nicht gerechnet werden kann.

Es ist nach unserem Dafürhalten für das unterschiedliche Verhalten der Elektroden (als Anode bzw. Kathode) schon ausreichend, wenn auf ihnen eine anodische bzw. kathodische Doppelschicht zustande kommt. Dazu kann es nach unserer Meinung — auch *ohne* eigentlichen *Stromfluß* durch die Zelle und damit verbundene Beladung der Elektroden mit Wasserstoff bzw. Sauerstoff — durch Bewegung einer begrenzten Anzahl von Elektronen unter dem Einfluß des angelegten Spannungsgefälles innerhalb des festen Leiters (der Elektroden) kommen. Dadurch wird auf der mit dem Pluspol in Verbindung stehenden Elektrode eine Anhäufung von positiven, auf der anderen eine Anhäufung von negativen Ladungen an der Oberfläche der Elektrode, also die Ausbildung einer kathodischen bzw. anodischen Doppelschicht hervorgebracht.

Diese Auffassung steht mit den Potentialmessungen in bestem Einklang, die wir zur Prüfung dieser Vorstellung ausgeführt haben. Die beiden Elektroden tauchten in 1 n-Kaliumsulfatlösung. Das Potential, bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode, betrug:

	an der positiven Elektrode mV	an der negativen Elektrode mV
ohne polarisierende Spannung	+ 469	+ 459
bei Polarisation mit 20 mV	+ 476	+ 447
ohne Polarisation nach Zugabe von 2 ccm 2%iger KJ-Lösung	+ 441	+ 439
bei Polarisation mit 20 mV	+ 473	+ 419
ohne Polarisation	—	+ 447
bei Polarisation mit 20 mV	—	+ 431
„ „ „ 40 mV	—	+ 424
ohne Polarisation	—	+ 445
bei Polarisation mit 20 mV	—	+ 430
„ „ „ 20 mV, nach Zusatz von wenig Jodlösung	+ 629	+ 594

Diese Befunde lassen klar erkennen, daß die mit dem Pluspol der Batterie in Verbindung stehende positive Elektrode bei einer polarisierenden Spannung von etwa 20 mV ein um etwa 40 mV positiveres Potential hat als die negative Elektrode. Der anfänglich bestehende Unterschied im Potential der beiden Elektroden ist durch einen Zusatz

von 2 ccm 2%iger KJ-Lösung verschwunden. Das freie Jod kommt, wie nicht anders zu erwarten, an *beiden* Elektroden zur Geltung, aber doch an der positiven Elektrode mit einem Unterschied im Potential um reichlich 30 mV stärker als an der negativen Elektrode. Dieser Unterschied ist offenbar hinreichend für den Ausschlag des Galvanometerzeigers beim Auftreten eines minimalen Überschusses von Jod.

5. Von besonderem Interesse, weil von größerer Tragweite für das Verständnis der Energie liefernden Vorgänge, mit denen man an sog. unangreifbaren Elektroden zu rechnen hat, ist die Frage, ob und wie es zur Ausbildung einer E kommt, wenn zwei (anscheinend) gleiche, unangreifbare Elektroden in zwei Lösungen von KJ (oder von einem anderen Salz mit „Fremd-Ionen") verschiedener Konzentration tauchen, inwiefern man also berechtigt wäre, von einer „Konzentrationskette" zu sprechen. Daß es in der Tat zur Ausbildung einer E kommt, auch wenn in den die Elektroden umgebenden Lösungen nur „Fremd-Ionen" in verschiedener Konzentration, also nicht auch Ionen des Elektrodenmaterials (in welchem Falle das gesetzmäßige Ansprechen der Elektroden ohne weiteres zu verstehen wäre) enthalten sind, läßt sich leicht bestätigen, wenn man zwei zuvor ausgeglühte Platinelektroden verwendet und die beiden Lösungen von KJ durch einen mit ges. KCl-Lösung beschickten Heber leitend verbindet. Man beobachtet bei einer solchen, z. B. aus 1 n- und 0,1 n-KJ-Lösung aufgebauten Kette eine E von etwa 50 mV. Unmittelbar anschließend an die Messung des E-Wertes ist von der in die konzentriertere Lösung tauchenden Elektrode das Potential gegen die umgebende Lösung durch Kombination mit einer ges. Calomelelektrode bestimmt worden. Das aus diesem Wert und der E der Kette abgeleitete Potential der anderen Elektrode, das mit der Unsicherheit im E-Wert der Kette behaftet ist, ist in der Zusammenstellung (auf S. 146) durch ein Sternchen gekennzeichnet.

Über die Ausführung der Messungen sei noch hervorgehoben, daß die Elektroden (je eine kreisförmige Scheibe von etwa 10 mm Durchmesser, die an einen etwa 1 mm starken Platindraht angeschweißt war) unmittelbar vor einer Messung in einer entleuchteten Leuchtgasflamme ausgeglüht wurden, wobei das an die Einschmelzstelle angrenzende Ende des Platindrahts mit einem angefeuchteten Faden umwickelt wurde, um einem Springen des Glases an der Einschmelzstelle vorzubeugen.

Die Werte stellten sich in manchen Fällen sehr rasch ein und zeigten über kürzere Zeiträume ziemlich gute Konstanz. In anderen Fällen, wie bei den Alkalicarbonaten (Nr. 9 und 10) und besonders beim Kaliumchlorat (Nr. 7) ist die Unsicherheit der schließlich angenommenen Werte erheblich größer. Auch beim Kaliumbromid (Nr. 4) sind größere Abweichungen bei Parallelversuchen beobachtet worden, die noch der Nachprüfung bedürfen.

Analoge Messungen sind mit verschiedenen Elektrolyten ausgeführt worden, um klarzustellen, ob es sich beim Kaliumjodid um einen Ausnahmefall oder um eine Erscheinung von allgemeinerer Gültigkeit handelt.

Die Auswahl der Stoffe, die bisher in dieser Weise untersucht worden sind, ist nach dem Gesichtspunkt erfolgt, daß zunächst einmal Aufschluß darüber gewonnen werden sollte, wie weit das Verhalten einer in bestimmter Weise vorbehandelten Platinelektrode als Sauerstoffelektrode geht und welcher Wert für die elektromotorische Kraft einer aus zwei (möglichst) gleichen Elektroden bestehenden Kette erhalten wird, die als Elektrolyt eine starke Säure bzw. eine starke Base oder ein typisches Salz (z. B. Kaliumchlorid) im Konzentrationsverhältnis 1 n : 0,1 n enthält.

Es liegt nahe, dem Kaliumchlorid das Natriumacetat (als Salz einer schwachen Säure — Nr. 11) an die Seite zu stellen. Dabei ist jedoch im Auge zu behalten, daß infolge Hydrolyse ein abweichender, und zwar niedrigerer Potentialwert zu erwarten ist. Dies hat sich bestätigt, wie es auch, und zwar in ausgesprochenerer Weise, bei den Alkalicarbonaten der Fall ist.

Es sind dann weiter mehrere Salze mit sauerstoffhaltigen Anionen (vgl. Nr. 6 bis 9) untersucht worden, von denen das Nitrat und noch mehr das Chlorat bei Fällungsreaktionen zu Störungen, die auf Adsorption beruhen, Anlaß gibt. Bei diesen Salzen ist der *E*-Wert (abgesehen vom Kaliumsulfat) ungewöhnlich niedrig.

Beim Sulfat und den Carbonaten hätte ein Einfluß der Wertigkeit des Anions hervortreten können. Das Sulfat zeigt fast den gleichen Wert wie die Elektrolyte der ersten Gruppe, während die Alkalicarbonate ungewöhnlich niedrige Werte ergeben haben, und zwar besonders das Kaliumcarbonat, für das beim Parallelversuch ein recht großer Unterschied hervorgetreten ist. Der weiteren Aufklärung eines etwaigen Einflusses der Wertigkeit des Anions wie auch des Kations soll künftig besondere Aufmerksamkeit zugewendet werden.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Nr.	Elektrolyt	*E* in mV	Konzentrationsverhältnis	Pluspol in	Potential der Elektrode in konz. Lösung mV	Potential der Elektrode in verd. Lösung mV
1	HCl	52	1 n : 0,1 n	1 n-Lösung	+ 721	+ 669*
2	NaOH	50	1 n : 0,1 n	0,1 n-Lösung	+ 141	+ 191*
3	KCl	87	1 n : 0,1 n	0,1 n-Lösung	+ 442	+ 529*
		82	1 n : 0,1 n	0,1 n-Lösung	+ 447	+ 529*
4	KBr	43/82	1 n : 0,1 n	1 n-Lösung	+ 555	+ 473*
		50	1 n : 0,1 n	1 n-Lösung	+ 536	+ 486*
5	KJ	65	1 n : 0,1 n	0,1 n-Lösung	+ 405	+ 470*
		61	1 n : 0,1 n	0,1 n-Lösung	+ 415	+ 476*
6	KNO_3.....	15	1 n : 0,1 n	0,1 n-Lösung	+ 393	+ 408*
7	$KClO_3$.....	20	0,5 : 0,05 n	0,5 n-Lösung	+ 505	+ 485*
		34/60	0,5 : 0,05 n	0,05 n-Lösung	+ 496	+ 530/556*
8	K_2SO_4	51	1 n : 0,1 n	0,1 n-Lösung	—	—
		54	1 n : 0,1 n	0,1 n-Lösung	+ 452	+ 506*
9	K_2CO_3	25	1 n : 0,1 n	1 n-Lösung	+ 277	+ 252*
		6	1 n : 0,1 n	1 n-Lösung	+ 297	+ 291*
10	Na_2CO_3....	33	1 n : 0,1 n	0,1 n-Lösung	+ 279	+ 312*
		33	1 n : 0,1 n	0,1 n-Lösung	+ 285	+ 318*
11	$NaC_2H_3O_2$.	55	1 n : 0,1 n	0,1 n-Lösung	+ 404	+ 459*

Die in der letzten Spalte stehenden, mit einem Sternchen versehenen Zahlen sind aus dem direkt gemessenen Potentialwert für die in die 1 n- (beim $KClO_3$ in die 0,5 n-) Lösung tauchende Elektrode und dem dazugehörigen E-Wert der „Konzentrationskette" abgeleitet worden.

Um gegen eine auf einem Unterschied im Sauerstoffgehalt der beiden Elektroden beruhende Täuschung gesichert zu sein, sind nachträglich auch Messungen von Potentialen zweier gleichartiger Elektroden gegen 1 n- und 0,1 n-K_2SO_4-Lösung und der E der entsprechenden Ketten ausgeführt worden. Das Ausglühen der Elektroden wurde dabei etwas länger (20 Sek.) als sonst und möglichst übereinstimmend durchgeführt. Es wurden so die folgenden Ergebnisse erhalten:

mit El. (I) in 1 n-K_2SO_4 + 430 mV; in 0,1 n-K_2SO_4 + 529 mV;
„ El. (II) „ 1 n-K_2SO_4 + 414 „ ; „ 0,1 n-K_2SO_4 + 515 „ .

Es ergeben sich daraus für die verschiedenen Elektrodenkombinationen die folgenden, durch Differenzbildung (unter I) bzw. durch direkte Messung (unter II) erhaltenen E-Werte:

	I	II
El. (I) 0,1 n-K_2SO_4 / KCl / 1 n-K_2SO_4 El. (I)	99 mV	—
El. (II) 0,1 n-K_2SO_4 / KCl / 1 n-K_2SO_4 El. (II)	101 „	—
El. (I) 0,1 n-K_2SO_4 / KCl / 1 n-K_2SO_4 El. (II)	115 „	95 mV
El. (II) 0,1 n-K_2SO_4 / KCl / 1 n-K_2SO_4 El. (I)	85 „	76 „

Es kann hieraus geschlossen werden, daß zwar bei den angeführten früheren Werten Störungen durch einen unterschiedlichen Gehalt der Elektroden an Sauerstoff vorliegen können, daß es aber anderseits nicht besonders schwierig sein wird, Störungen dieser Art durch genauere Regelung des Glühens und wahrscheinlich besonders des Abkühlens weitgehend einzuschränken, vielleicht sogar auszuschließen.

Im einzelnen sind folgende Feststellungen hervorzuheben: Es ist bestätigt worden, daß eine mit Luft (verd. Sauerstoff) in Berührung gewesene Platinelektrode sich wie eine mit Sauerstoff unter geringem Druck gesättigte Sauerstoffelektrode verhält. Die Unterschiede in den Potentialwerten und diese selbst entsprechen der Größenordnung nach den Werten einer „richtigen", d. h. mit Sauerstoff von Atmosphärendruck gesättigten Platinelektrode bis auf die zu erwartenden Abweichungen (vgl. die Zusammenstellung auf S. 146 unter Nr. 1, 2, 9, 10 und 8). Die auf die Normalwasserstoffelektrode bezogenen Potentiale einer unter Atmosphärendruck stehenden Sauerstoffelektrode haben für eine an H^+ norm., für eine neutrale und für eine an OH^- norm. Lösung die Werte: $-1{,}13$, $+0{,}82$ bzw. 0,41 V.[1] Die Potentialwerte für eine in 1 n-Lösung von HCl, NaOH bzw. KCl tauchende Platinelektrode (vgl. Nr. 1, 2 und 3) liegen überraschend gut auf einer Geraden. Die Abweichung des in der Mitte liegenden Punkts von der geraden Verbindungslinie der beiden anderen Punkte ist so gering, daß dies eher einem Zufalle zuzuschreiben, denn als Bestätigung einer Gesetzmäßigkeit zu werten

[1] Nach *Le Blanc*, Lehrbuch der Elektrochemie, 11. u. 12. Aufl. Leipzig 1925. S. 279.

ist, zumal der E-Wert der Kette beim KCl nicht unbeträchtlich größer ist als für die Säure oder Base.

Manche von den anderen, und zwar neutral reagierenden Salzen zeigen bei dem Konzentrationsverhältnis $\frac{1}{5}$ n : 0,1 n einen E-Wert, der dem für „eigentliche" Konzentrationsketten (mit 1-wertige Kationen liefernden Elektroden) geltenden theoretischen Wert — 58 mV bei Zimmertemperatur — ziemlich nahekommt. In anderen Fällen sind die E-Werte beträchtlich kleiner, so beim Kaliumnitrat (Nr. 6), Kaliumchlorat (Nr. 7), Kaliumcarbonat (Nr. 9) und Natriumcarbonat (Nr. 10). Auch besteht ein Unterschied in der Beziehung, daß in einigen Fällen, z. B. beim Kaliumbromid (Nr. 4) und Kaliumcarbonat (Nr. 9), die in die konz. Lösung tauchende Elektrode die Kathode ist, während bei den meisten anderen neutral reagierenden Elektrolyten die in die verd. Lösung tauchende Elektrode als Kathode funktioniert.

Ein solches Verhalten ist bei den Stoffen, deren Lösungen nicht einen dem Konzentrationsverhältnis 1 n : 0,1 n entsprechenden Unterschied in der H^+- bzw. OH^--Konzentration aufweisen, vom Standpunkt der dem Chemiker geläufigen Ansichten über die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen (Theorie von *Nernst*) nicht ohne weiteres zu verstehen. Es bleibt daher der Umstand zu klären, wie es bei Platinelektroden zu einem Ansprechen auf die Konzentration von „Fremd-Ionen" kommt. Da nicht anzunehmen ist, daß eine direkte Rückwirkung des Elektrolyten auf die Sauerstoffbeladung bzw. die elektromotorische Wirksamkeit des Sauerstoffs bei nicht oxydierbaren Ionen im Spiel ist, bleibt die Frage zu erörtern, in welcher Weise sonst eine Einwirkung auf das elektromotorische Verhalten einer mit Sauerstoff beladenen Elektrode in Erscheinung treten könnte.

6. Von einer eingehenden Erörterung dieser Frage muß hier abgesehen werden, weil die Messungen nicht den Charakter endgültiger Feststellungen haben, vielmehr noch mit Mängeln orientierender Versuche (wie unzureichender Ausschaltung von Zufälligkeiten u. a. m.) behaftet sind.[1] Wenn es demgemäß auch verfrüht wäre, in eine theoretisierende Erörterung der Beobachtungen einzutreten, so erscheint es uns doch berechtigt, einen der nächstliegenden Umstände hervorzuheben, der darauf von Einfluß

[1] Es ist in dieser Hinsicht zunächst auf die auf S. 142 erwähnte Feststellung hinzuweisen, daß auch bei einer Kette mit zwei gleich konz. Lösungen von Kaliumsulfat eine E von 21 mV aufgetreten ist. Auch die merkwürdigen Unterschiede im Verhalten einer mit Kaliumcarbonat bzw. Natriumcarbonat aufgebauten Kette (vgl. Nr. 9 und 10) sowie die unaufgeklärten Abweichungen bei der mit Kaliumchloratlösung gebildeten Kette weisen darauf hin, daß das dargebotene Material noch der Säuberung von Zufälligkeiten bedarf. Dennoch zögern wir nicht, die Ergebnisse bekanntzugeben, weil sich nicht voraussehen läßt, wann wir in die Lage kommen werden, die beabsichtigte Weiterführung der Untersuchung aufzunehmen.

sein könnte, zumal bereits von anderen Seiten[1] dahingehende Feststellungen gemacht worden sind.

Es dürfte nicht abwegig sein, daran zu denken, daß die Ausbildung des Potentials mit der unterschiedlichen Adsorption von Anionen bzw. Kationen eines Salzes durch die Elektrode als Folge des Vorhandenseins eines elektrischen Kraftfeldes, das sich infolge der bestehenden Beladung der Elektrode mit Sauerstoff ausbildet, in Verbindung zu bringen ist. Es kommt offenbar infolge der von der Konzentration abhängigen Adsorption der vorhandenen Ionen zu einer Beeinflussung der auf der elektromotorischen Wirksamkeit des Sauerstoffs beruhenden Doppelschicht und damit zu einem auf der spezifischen Adsorbierbarkeit der verschiedenen Ionen beruhenden modifizierten galvanischen Potential. Bei einer aus zwei solchen Elektroden aufgebauten Kette würde die E demgemäß im wesentlichen durch das Konzentrationsverhältnis des Salzes in den beiden Halbzellen nach Maßgabe seiner Auswirkung auf die Adsorption der Ionen des Salzes durch die Elektroden und damit auf das an diesen gegen die Lösung bestehende rein galvanische Potential bestimmt werden. Für das weitere Eindringen in dieses Problem dürften vornehmlich vergleichende Messungen mit systematischer Variation verwandter Anionen (vgl. Nr. 3 bis 5 in der Zusammenstellung) bzw. Kationen besonders auch unter Berücksichtigung des Wertigkeitszustandes von Interesse sein.

Anhang.

Mit Bezug auf die *Beladung* einer Elektrode mit *Wasserstoff* und das Verhalten einer solchen Elektrode sind einige Wahrnehmungen gemacht worden, die nicht unerwähnt bleiben sollen. Es hat auf das Verhalten einer Elektrode keinen Einfluß, wenn sie unmittelbar vor dem Versuch bei der Elektrolyse von verd. Schwefelsäure als Kathode bzw. als Anode benutzt, d. h. mit Wasserstoff bzw. mit Sauerstoff beladen worden ist. Der Verlauf der Titration erfährt dadurch keine Änderung. Anderseits ist mit den zu den späteren Messungen verwendeten Elektroden der folgende Versuch ausgeführt worden. Es wurden die E einer aus 25%iger und 2%iger KJ-Lösung aufgebauten Konzentrationskette und die Einzelpotentiale nach der üblichen Vorbehandlung der Elektroden (Ausglühen) gemessen. Dann wurden die Elektroden nach gutem Abspülen und

[1] Es sind hier nach einem mit Herrn Prof. *Bonhoeffer*-Leipzig am 15. Juli 1941 geführten Gespräch vor allem die Untersuchungen von *A. Schmid*, *P. Vögele* und *W. Winkelmann*, *T. Erdey-Grúz* und *L. Erdey*, *Frumkin* und zahlreichen anderen, im besonderen aber die Arbeiten von *Erich Lange* und Mitarbeitern [z. B. von *A. Kellermann*, Kolloid-Z. 90, 89ff. (1940)] zu nennen. Die dazugehörigen Literaturstellen sind in der hier erwähnten Arbeit von *A. Kellermann* und *E. Lange* zu finden.

Trocknen mit Filtrierpapier in einen Erlenmeyerkolben, der zuvor längere Zeit mit Wasserstoff ausgespült worden war, gebracht und 30 Minuten lang Wasserstoff in langsamem Tempo eingeleitet. Darauf wurden die Elektroden einzeln in die dazu gehörige Lösung zurückgebracht und die Messung des Potentials sofort wiederholt. Dabei ergab sich, daß die in die konz. Lösung zurückgebrachte Elektrode *sofort* das frühere Potential + 400 mV aufwies, während die in die verd. Lösung gebrachte Elektrode zunächst ein weniger positives Potential, nämlich von + 288 mV zeigte. Das Potential stieg sogleich merklich an: nach 10 Minuten war es bereits um 70 mV positiver und erreichte nach 2 Stunden nahezu den gleichen Wert wie vor der Behandlung mit Wasserstoff + 446 mV (statt + 448 mV). Das unterschiedliche Verhalten der beiden Elektroden beruht wahrscheinlich auf dem Umstand, daß die konz. KJ-Lösung eine winzige Spur von Jod enthielt, die aber nicht ausreichend war, der Elektrode das Jodpotential zu erteilen, wohl aber groß genug, um die „dünne" Wasserstoffbeladung sofort zu vernichten.

Um eine Vorstellung von der *Beständigkeit* einer „*Sauerstoffelektrode*" zu bekommen, sind einige Messungen mit zwei Elektroden, die drei Wochen hindurch zu Messungen nicht benutzt und in dest. Wasser unter mehrfacher Erneuerung desselben aufbewahrt worden waren, ausgeführt worden. Und zwar wurden die Potentiale von zwei gleichartigen Elektroden gegen 1 n- und 0,1 n-K_2SO_4-Lösung bestimmt. Es wurden die folgenden Werte erhalten:

für El. (I) in 1 n-K_2SO_4 + 406 mV, in 0,1 n-K_2SO_4 − 451 mV
„ El. (II) „ 1 n- „ + 397 „ „ „ 0,1 n- „ + 452 „

für die Ketten:

		I	II
El. (I)	0,1 n-K_2SO_4 / KCl / 1 n-K_2SO_4 El. (II)	54 mV	—
bzw. El. (II)	0,1 n- „ / „ / 1 n- „ „ (I)	46 „	57 mV

Unter I stehen die durch Differenzbildung erhaltenen Werte, unter II der in dem einen Falle durch direkte Messung erhaltene Wert. Daraus wird ersichtlich, daß der Sauerstoffgehalt, wie zu erwarten, zwar etwas abnimmt; denn bei der früheren Messung des Potentials der El. (I) gegen 1 n-K_2SO_4-Lösung war der Wert + 452 mV erhalten worden. Daß der Unterschied nicht größer ist, deutet darauf hin, daß bei der Vorbehandlung offenbar nur wenig Sauerstoff mehr als dem Gehalt bei Zimmertemperatur entsprechend aufgenommen wird.

Zusammenfassung.

In dieser Mitteilung wird zu der von den Erfindern der *Dead-Stop*-Methode gegebenen mutmaßlichen Deutung der Vorgänge an den Elek-

troden Stellung genommen. Es hat sich ergeben, daß es nicht berechtigt ist, bei einer so niedrigen polarisierenden Spannung von etwa 15 mV, die bei der Arbeitsweise A (wobei beide Elektroden sich in dem gleichen Gefäß befinden) zur Anwendung kommt, von der Mitwirkung von elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff zu sprechen. Eine so geringe Spannung ist aber offenbar ausreichend, einen Unterschied im Charakter der beiden Elektroden durch Ausbildung einer unterschiedlichen Doppelschicht herbeizuführen. Die eine Elektrode wird durch Elektronenleitung zur Kathode, die andere zur Anode.

Bei der Arbeitsweise B (unter Trennung des Anoden- und Kathodenraumes) ist eine polarisierende Spannung entbehrlich. Es kommt zwar bei der Beschickung der beiden Halbzellen mit Lösungen verschiedener Konzentration eines Salzes (z. B. von Kaliumjodid) zur Ausbildung einer allerdings nicht *Nernst*schen „Konzentrationskette". Jedoch funktioniert ein solches System — obgleich unvollkommen — auch in dem Falle, daß das Salz in den die beiden Elektroden umgebenden Lösungen in gleicher Konzentration vorhanden ist. Das eigentliche Ansprechen beruht auf der elektromotorischen Wirksamkeit freien Jods (bzw. von Trijod-Ion). Damit diese aber prompt zur Geltung kommen kann, ist die Anwesenheit eines Stoffs wie Thiosulfat bzw. Jodid, der Elektronen an die andere Elektrode abgeben und dieser anodischen Charakter erteilen kann, eine entscheidende Vorbedingung.

Im Anschluß an diese Feststellungen sind Messungen über die E von Ketten ausgeführt worden, die aus zwei gleichen unangreifbaren Elektroden aufgebaut sind, die in Lösungen verschiedener Konzentration eines Salzes, einer Säure oder Base tauchen. Es hat sich ergeben, daß es in diesen Fällen zur Ausbildung einer gut meßbaren E und damit auch eines Potentials an jeder der Elektroden kommt, dessen Wert von der Konzentration der „Fremd-Ionen" des gelösten Stoffs in gesetzmäßiger Weise abhängt. Es wäre verfrüht, auf Grund des unzureichenden Versuchsmaterials eine Deutung für das Zustandekommen der Potentiale zu geben. Es kann aber nach Ansicht der Verff. schon jetzt geschlossen werden, daß als wahrscheinliche Ursache für das Ansprechen einer mit Luft in Berührung gewesenen Platinelektrode auf „Fremd-Ionen" ihr Verhalten als Sauerstoffelektrode in Verbindung mit der die zunächst entstandene Doppelschicht beeinflussenden Adsorption der in der Lösung vorhandenen Ionen anzusprechen ist.

Summary *(L).*

The significance of what happens on the electrodes is examined by considering the hypothesis of the inventors of the Dead-stop method.

It appeared to be unjustified to talk of the action of electrolytic hydrogen when a polarising tension as low as 15 mV is used, as is the case in the

procedure A (in which both electrodes are dipped into the same vessel). Such small tension is nevertheless sufficient to produce a difference in the character of both electrodes by origin of a different double layer. One electrode becomes cathode by conduction of electrons, the other works as anode. With the B procedure (anodic and cathodic room being separated) the polarising tension becomes superfluous. Yet in filling each half cell with solutions of different concentrations of a salt (such as potassium iodide) a concentration chain different from the *Nernst* one is constituted. This system functions, although imperfectly, in the case when both electrodes dip into solutions of the same concentration. The reason of this is the electromotoric activity of free iodine (triiodine ion). To bring it promptly to its value, the presence of a substance (ions) like thiosulfate or iodide is necessary to pass electrons to the other electrode and give to the latter an anodic character. In connection with these establishments some values of E were measured, in chains, constituted from two inattackable electrodes, dipped into solutions of different concentrations of a salt (of an acid or basis). It proved that in these cases a good measurable value of E and in this way, a potential on each electrode arises of which the value depends in a lawful way of the concentration of foreign ions of the dissolved substance. We should anticipate in giving a meaning to the origin of a potential, disposing of insufficient research material.

It can nevertheless be concluded that the probable cause for the reaction of a platinum electrode, having been in contact with air, with foreign ions should be attributed to its behaviour as oxygen electrode in connection with the adsorption of the ions being present in the solution. This adsorption influences the primarily originated double layer.

Résumé *(W)*.

Les auteurs de cette communication prennent position vis-à-vis de la signification peu certaine que donnent les initiateurs de la méthode „Dead-Stop" aux phénomènes se produisant aux électrodes.

On démontre qu'il n'est pas justifié de parler de l'action concomitante de l'hydrogène, développé électrolytiquement, lorsqu'il s'agit d'une tension de polarisation si faible (environ 15 millivolts dans le mode opératoire A, où les deux électrodes se trouvent dans le même récipient). Une si petite tension est cependant manifestement suffisante pour conduire à une différence de caractère des deux électrodes par formation d'une double couche distincte. Par transport d'électrons, l'une des électrodes sera la cathode, l'autre l'anode.

Si l'on envisage le mode opératoire B (séparation des espaces anodique et cathodique), une tension polarisante est superflue. Lors du remplissage des deux demi-cellules avec des solutions de diverses concentrations d'un sel, (par exemple, iodure de potassium) il se produit sûrement une „chaîne de concentration" qui n'est toutefois, pas celle selon *Nernst*. Pourtant, un tel système fonctionne aussi, quoiqu'imparfaitement, dans les cas, où le sel se trouve en solution de même concentration autour des deux électrodes. L'explication normale repose sur l'action électromotrice de l'iode libre (ou de l'ion „triiodé"). La condition primordiale, pour que ce phénomène se séalise rapidement, est la présence d'une substance (ion), comme le thiorulfate ou l'iodure, qui cède des électrons à l'autre électrode et qui confère à celle-ci un caractère anodique.

Comme preuve à l'appui de ces affirmations, des mesures de E ont été faites pour des chaînes de concentration, établies à partir de deux électrodes semblables et inattaquables, plongeant dans des solutions de diverses concentrations d'un sel (d'un acide ou d'une base). Il a été démontré qu'on arrive ainsi à la formation d'un potentiel E, qu'on peut bien mesurer; avec un potentiel à chaque électrode dont la valeur dépend, d'une manière régulière, de la concentration des „ions étrangers" du corps dissous. Il serait prématuré, sur la base d'un matériel d'expériences insuffisant, de donner une interprétation de la création des potentiels. Cependant, selon le point de vue des auteurs, on peut déjà considérer comme cause probable de la sensibilité vis-à-vis des ions étrangers, d'une électrode de platine ayant été en contact avec l'air, de son comportement comme électrode à oxygène, est en relation avec l'adsorption influençant la couche double primitivement formée; cette adsorption étant due aux ions en solution.

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium, Wien.
Vorstand: Prof. Dr. *E. Späth*.

Zur Bestimmung kleiner Mengen von Barium und Strontium in Silikatgesteinen.

Von

Rudolf Dworzak und Else Kiselý.

(Eingelangt am 8. August 1941.)

Die Bestimmung der in den Silikatgesteinen in der Regel nur in sehr geringen Mengen vorhandenen Elemente Barium und Strontium mit möglichster Genauigkeit ist im Hinblick auf geochemische Fragestellungen[1] von Interesse.

Für die Bestimmung kommen spektrographische und gravimetrische Verfahren in Betracht. Die Vorzüge der Emissionsspektralanalyse[2] liegen naturgemäß in ihrer Durchführbarkeit mit sehr geringen Mengen von Probenmaterial und in der Möglichkeit, noch äußerst geringe Gehalte einigermaßen genau festzustellen, bei eingespielter Apparatur wohl auch in der Schnelligkeit von Serienbestimmungen. Dagegen sind die Bestimmungsfehler der spektrographischen Verfahren relativ groß.

In der vorliegenden Arbeit bemühten wir uns, nach den Angaben der Literatur und eigenen Versuchen die zweckmäßigste Arbeitsweise zur gravimetrischen Bestimmung zu ermitteln und durch Versuche mit Testlösungen gleichzeitig ein verläßliches Bild der auf diesem Weg erzielbaren Genauigkeit zu gewinnen.

Arbeitstechnisch wurde eine möglichste Steigerung der Genauigkeit durch die bewährte Kombination makro- und mikroanalytischer Arbeitsweise[3] in der Weise erreicht, daß mit Rücksicht auf die geringen Gehalte an diesen beiden Erdalkalimetallen die Einwaagen groß gehalten wurden (10 bis 15 g, nur in Ausnahmefällen bei Materialmangel bis zu 4 g herab), nach Abschluß der Anreicherungsverfahren jedoch die eigentlichen

[1] Vgl. *W. Noll*, Chem. d. Erde 8, 507 (1934).

[2] Bestimmungsmethoden s. *R. Fresenius* und *G. Jander*, Handbuch der Analytischen Chemie, Teil III, Bd. IIa. Berlin 1940. S. 355 bis 358 (Strontium) bzw. S. 390 (Barium).

[3] Vgl. *F. Hecht* und *J. Donau*, Anorganische Mikrogewichtsanalyse. Wien 1940. S. 334ff.

Trennungen und die Endbestimmungen nach den Methoden der Mikroanalyse stattfanden.

Aufschluß und Anreicherung von Barium und Strontium.

In der Literatur finden sich sowohl Methoden, das Barium bzw. Strontium auf getrennten Wegen zu bestimmen, als auch solche, wo dies in einer einzigen Probe geschieht.

Das *Barium* kann nach manchen Angaben[1] im Gange der Hauptanalyse im Filtrat des Calciumoxalatniederschlages als Sulfat gefällt werden, nach anderen ebenfalls mit Schwefelsäure, jedoch vor der Oxalatfällung. Die Unzweckmäßigkeit dieser Methoden für genaue Bestimmungen liegt auf der Hand.

W. F. Hillebrand[2] gibt daher ein Verfahren an, bei dem Gesamtschwefel, Zirkon, Barium und seltene Erden in einer getrennten Probe bestimmt werden: Ein Sodaaufschluß wird mit Wasser aufgenommen und filtriert, das Filtrat zur Sulfatbestimmung verwendet, der Rückstand — Natriumzirkoniat, Bariumcarbonat — mit warmer Schwefelsäure behandelt. Das Barium nebst etwas Strontium und Calcium bleibt als Sulfat ungelöst. Ein neuerlicher Sodaaufschluß davon wird wieder mit Wasser aufgenommen, filtriert, der Carbonatrückstand in Salzsäure 1:5 gelöst, auf 150 ccm aufgefüllt (um die Mitfällung von Strontium oder Calcium zu vermeiden) und mit 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure gefällt.

H. und *W. Biltz*[3] schlagen dazu noch vor, das Barium nach der von *R. Fresenius* angegebenen Methode als Chromat zu fällen, da in diesem Falle das Calcium nicht stört, das nach der vorherigen Methode teilweise mitgerissen werden könnte.

Die Methoden der getrennten *Strontium*bestimmung gehen meist von der Annahme aus, daß eine normale Calciumoxalatfällung in etwa 400 ccm Volumen auch alles Strontium als Oxalat enthält.[4] Zur nachfolgenden Trennung des Strontiums vom Calcium wird gewöhnlich die Äther-Alkohol-Methode[5] empfohlen und dann das Strontium in 50%ig alkoholischer Lösung als Sulfat gefällt. Die Vorschriften lassen erkennen, daß dieses Verfahren bei den kleinen Strontiummengen, um die es sich handelt, seine Schwierigkeiten hat. Die Trennung nach *Rawson*,[6] auf die wir noch zurückkommen, wird von *Washington* als für so kleine Mengen ungeeignet abgelehnt.[7]

---

[1] *M. Dittrich*, Anleitung zur Gesteinsanalyse. Leipzig 1905. S. 80. — *J. Jakob*, Anleitung zur chemischen Gesteinsanalyse. Berlin 1928. S. 64.

[2] *W. F. Hillebrand*, United States Geological Survey, Bulletin 700: The analysis of silicate and carbonate rocks. Washington 1919. S. 170. — Vgl. auch *H. S. Washington*, The chemical analysis of rocks. New York 1930. S. 259.

[3] *H.* und *W. Biltz*, Ausführung quantitativer Analysen. 3. Aufl. Leipzig 1940. S. 175.

[4] *H. S. Washington*, a. a. O., S. 204.

[5] *R. Fresenius*, Z. analyt. Chem. **32**, 312 (1893).

[6] *S. G. Rawson*, J. Soc. chem. Ind. **16**, 113 (1897); vgl. Chem. Zbl. **1897** I, 772. – Vgl. dazu *W. Noll*, Z. anorg. allg. Chem. **199**, 193 (1931).

[7] A. a. O., S. 204.

Zur Bestimmung des *Bariums und Strontiums* in einer einzigen Sonderprobe empfiehlt *A. W. Groves*[1] den Aufschluß von 2 bis 3 g Probe mit Flußsäure und Schwefelsäure. Den nach Abrauchen der Kieselsäure verbleibenden Rückstand nimmt man nach seiner Vorschrift mit dem 10fachen Überschuß verdünnter Schwefelsäure und dem 4fachen Volumen Alkohol auf, wobei das Barium und Strontium im Rückstand bleiben. Dieser wird nach der Filtration nun mit Soda aufgeschlossen, mit Wasser ausgelaugt, der Carbonatrückstand in Salpetersäure gelöst, eingedampft und die Nitrate von Barium und Strontium nach der Methode von *Rawson* vom Calcium getrennt, hierauf Barium vom Strontium mittels Chromats geschieden, worauf ebenfalls später noch näher eingegangen werden soll.

Zur schließlichen Trennung der drei Erdalkalimetalle gibt *R. Fresenius*[2] eine andere Methode an; er fällt zuerst das Barium als Chromat, nachher Calcium und Strontium als Carbonate, die in Nitrate übergeführt und nach der Äther-Alkohol-Methode untereinander getrennt werden.

I. M. Kolthoff[3] fällt das Barium in essigsaurer Lösung mit Kaliumbichromat, das Strontium im Filtrat durch Zusatz von Ammoniak und Alkohol als Chromat und schließlich in dessen Filtrat das Calcium als Oxalat.

Unseren Versuchen des Aufschlusses und der Anreicherung legten wir die Vorschrift von *Groves* zugrunde, da sie einerseits die Bestimmung von Barium und Strontium in *einer* Probe erlaubt, anderseits beim Aufschluß keine unkontrollierbaren Verluste von Barium und Strontium eintreten können.

Die Einwaage wurde also in einer Platinschale mit Flußsäure und Schwefelsäure mehrmals abgeraucht, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, auf 250 bis 300 ccm verdünnt und mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt.

Hierin liegt die erste wesentliche Abweichung von der Vorschrift von *Groves*, der seine schwefelsaure Lösung mit dem 4fachen Volumen Alkohol versetzt stehen läßt. Eine Verringerung des Alkoholzusatzes erschien notwendig, da bei unseren Gesteinen bei der hohen, von *Groves* angegebenen Alkoholkonzentration sichtlich größere Mengen anderer Salze (Calciumsalze, manchmal auch gallertige Aluminiumverbindungen) ausfielen. Nach *F. P. Treadwell*[4] genügt zur praktisch vollständigen Fällung der Zusatz des gleichen Volumens Alkohol zur schwefelsäurehaltigen Lösung.

Wir überzeugten uns anderseits von der Möglichkeit, mit der Alkoholkonzentration so weit herabzugehen, auch wenn es sich um die quantitative Fällung derart geringer Strontiummengen handelt, durch folgende beiden Versuche:

25 ccm Strontiumnitratlösung, entsprechend 5,07 mg SrO, wurden mit Schwefelsäure abgeraucht, auf 250 ccm verdünnt, mit 250 ccm 96%igem

---

[1] *A. W. Groves*, Silicate analysis. London 1937. S. 139.

[2] *R. Fresenius*, a. a. O.

[3] *I. M. Kolthoff*, Pharmac. Weekbl. 57, 1080 (1922).

[4] *F. P. Treadwell*, Lehrbuch der analytischen Chemie, II. Teil. 11. Aufl. Leipzig und Wien 1937. S. 64.

Alkohol versetzt, über Nacht stehen gelassen, durch ein Blaubandfilter filtriert, verascht, verglüht und gewogen.

Gefunden I: 8,722 mg $SrSO_4$ entsprechen 4,92 mg SrO;
II: 9,003 „ „ „ 5,08 „ „ .

Da Bariumsulfat jedenfalls genügend unlöslich ist, treten also auch bei einer Alkoholkonzentration von nur 50% im Anreicherungsverfahren keine Verluste ein.

Die Salpetersäuretrennung des Bariums und Strontiums vom Calcium.

Der Sulfatrückstand wurde nun — wieder nach *Groves* — mit Soda aufgeschlossen, ausgelaugt, die Carbonate abfiltriert, in Salpetersäure gelöst und eingeengt.

Dabei handelt es sich stets schon um geringe Substanzmengen, da außer Barium und Strontium sich nur noch ein Teil des Calciums hier findet. Dieser Umstand erlaubte, um nun die Genauigkeit der Endbestimmung möglichst zu steigern, alle weiteren Operationen nach der Methodik der Mikroanalyse[1] durchzuführen. Die bei normalen Mengen einwandfrei ausführbare Alkohol-Äther-Trennung des Barium- und Strontiumnitrats vom Calciumnitrat stößt in der Mikrotechnik auf Schwierigkeiten. Diese veranlaßten uns, die Methode von *Rawson*[2] — Trennung mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,45 (*Rawson* gibt an: 1,42 bis 1,46), in der Calciumnitrat löslich[3] und die beiden anderen Nitrate unlöslich sind — neuerlich zu überprüfen, obwohl die Urteile über ihre Brauchbarkeit auseinandergehen. Eine solche Überprüfung hatte schon *W. Noll*,[4] als er bei den geringen Strontiummengen der meisten Gesteinsanalysen infolge der hygroskopischen Eigenschaft der Alkohol-Äther-Mischung Schwierigkeiten hatte, vorgenommen. Seine sehr sorgfältigen Versuche zeigten, daß die Güte des Trennungsergebnisses etwas mehr vom spezifischen Gewicht der Salpetersäure abhängt, als man nach den Angaben *Rawsons* erwarten müßte, daß aber bei Beachtung dieses Umstandes die Salpetersäuretrennung einwandfreie Resultate liefert. Unsere Versuche, die später angeführt werden, bestätigten dieses günstige Urteil; auch in der mikrochemischen Ausführungsform bereitet die Einhaltung der richtigen Salpetersäurekonzentration keine Schwierigkeit.

---

[1] Vgl. dazu *F. Hecht* und *J. Donau*, Anorganische Mikrogewichtsanalyse. Wien 1940.

[2] *S. G. Rawson*, a. a. O. (s. Fußnote 6 auf S. 155).

[3] Nach unseren Erfahrungen werden von 10 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,45) rund 100 mg CaO gelöst; aus den Versuchsangaben *Nolls* läßt sich annähernd dasselbe errechnen.

[4] *W. Noll*, Z. anorg. allg. Chem. **199**, 193 (1931).

Die Barium-Strontium-Trennung.

Für diese Trennung gibt es nicht nur eine größere Zahl prinzipiell verschiedener Verfahren, sondern für deren wichtigste auch recht unterschiedliche Ausführungsformen. Da in dem Handbuch der analytischen Chemie von *Fresenius-Jander* (III. Teil, Bd. IIa) eine aus jüngster Zeit stammende Übersicht vorliegt, bringen wir Literaturangaben darüber nur soweit als nötig in der anschließenden Beschreibung unserer Testversuche, aus denen wir unsere endgültige Arbeitsweise ableiteten. An der oben erwähnten Stelle finden sich auch noch andere Verfahren zur Trennung aller drei Erdalkalimetalle.

Testanalysen zur Calcium-Strontium-Barium-Trennung.

Zu diesen wurden Nitratlösungen reinster käuflicher Salze verwendet und ihr Gehalt sorgfältig ermittelt. Mit Rücksicht auf die in den Gesteinen erwarteten Verhältnisse wurde für die Testbestimmungen das Mengenverhältnis von annähernd CaO : BaO : SrO = 100 : 10 : 1 eingehalten; dies stellt analytisch natürlich eine hohe Anforderung dar.

A. Makroanalytisch durchgeführte Vorversuche zur Barium-Strontium-Trennung.

1. Zunächst führten wir einige Versuche nach der verbesserten Methode von *Fresenius*[1] durch. Dabei wird das Bariumchromat in essigsaurer Lösung mit Ammoniumchromat ausgefällt, der Niederschlag in warmer Salpetersäure gelöst, nach Verdünnen durch Zusatz von Ammoniumacetat und etwas Ammoniumchromat neuerlich gefällt und nach einer Stunde filtriert. In dem nach Salpetersäurezusatz konzentrierten Filtrat wird das Strontium mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat gefällt, in Salzsäure gelöst und schließlich als Sulfat bestimmt.

Tabelle I.

Versuch Nr.	Angewandt		Gefunden			
	BaO mg	SrO mg	$BaCrO_4$ mg = BaO mg		$SrSO_4$ mg = SrO mg	
1	51,95	5,07	80,54	48,75	2,53	1,43
2	51,95	5,07	80,99	49,02	6,64	3,75
3	51,95	4,05	77,74	47,05	1,45	0,82
4	51,95	4,05	82,60	50,00	9,80	5,53

Die Bariumwerte fielen also stets etwas zu tief aus, die Strontiumwerte sehr schwankend und meist viel zu tief.

2. Mit Rücksicht darauf, daß ein nachteiliger Einfluß von Ammoniumsalzen auf die Fällung der Erdalkalicarbonate mit Ammoniumcarbonat bekannt ist,[2] vermuteten wir, daß dieser Umstand gerade bei unseren geringen

[1] *R. Fresenius*, Z. analyt. Chem. **29**, 427 (1890).

[2] Vgl. *F. P. Treadwell*, a. a. O., S. 63, 65 (s. Fußnote 4 auf S. 156). — *R. Fresenius-G. Jander*, Handbuch der Analytischen Chemie, Teil III, Bd. IIa, S. 350. — *W. D. Treadwell*, Tabellen und Vorschriften zur quantitativen Analyse. Leipzig und Wien 1938. S. 54.

Strontiummengen der Grund der erheblichen Verluste sein könnte.[1] Wir führten daher einige Versuche nach der Methode von *Caron-Raquet*[2] aus, bei der das Barium als Chromat in essigsaurer Lösung ohne Zusatz von Ammoniumacetat gefällt wird; im neutralisierten Filtrat wird durch Alkoholzusatz das Strontium ebenfalls als Chromat bestimmt.

Tabelle II.

Versuch Nr.	Angewandt		Gefunden			
	BaO mg	SrO mg	$BaCrO_4$ mg = BaO mg		$SrCrO_4$ mg = SrO mg	
5	51,95	4,05	82,30	49,81	0,99	0,50
6	51,95	4,05	78,60	47,57	5,30	2,70

Die erhaltenen Bariumwerte waren ähnlich denen der *Fresenius*-Trennung etwas zu tief, die Strontiumwerte wieder wesentlich zu tief, so daß auch diese Abscheidungsform für unsere kleinen Strontiummengen nicht in Betracht kam. Die Bariumwerte zeigten aber, daß das Weglassen des Ammoniumacetats die Werte nicht wesentlich verschlechtert hatte.

B. Mikroanalytisch durchgeführte Trennungen.

1. *Barium-Strontium-Trennungen.* Nach den oben angeführten Vorversuchen entschlossen wir uns also, unter Weglassung des Ammoniumacetats bei der Bariumchromatfällung ein mikroanalytisches Verfahren zu erproben, das im übrigen der Methode von *Fresenius* entspricht. Dabei reichte fast immer die einfache Trennung aus; die besten Resultate erzielten wir, wenn wir das erhaltene Bariumchromat zur Wägung in Sulfat überführten.

Weitere Testversuche wurden daher mikroanalytisch nach folgender Arbeitsweise ausgeführt: Die genau gemessenen verdünnten Lösungen von Barium und Strontium wurden zusammen eingeengt, in einen Porzellantiegel übergespült, zur Trockne eingedampft, mit 2 ccm Wasser aufgenommen, mit 0,2 ccm 2 n-Essigsäure versetzt und mit 8,2 ccm $^1/_{10}$ n-Ammoniumchromatlösung (10% Überschuß) gefällt und filtriert; das Bariumchromat wurde unter Lösen in Salzsäure in einen Platintiegel übergeführt, mit Schwefelsäure gefällt, filtriert, verglüht und gewogen. Das Filtrat der Bariumchromatfällung wurde in einem Platintiegel aufgefangen, zur Entfernung der Essigsäure eingedampft, mit 2 ccm Wasser aufgenommen, mit 0,1 ccm konzentriertem Ammoniak und 0,6 ccm 2 n-Ammoniumcarbonat gefällt und filtriert; das Strontiumcarbonat wurde durch Zusatz von 0,4 ccm konzentrierter Salzsäure in 1,5 ccm Wasser gelöst, mit 2 ccm Schwefelsäure (1:5) und 4 ccm 96%igem Alkohol versetzt und über Nacht stehen gelassen, dann filtriert, verglüht und gewogen.

Mit den Resultaten der Tab. III begnugten wir uns und überprüften nun in letzten Vorversuchen mit allen drei Erdalkalimetallen den Einfluß der Kombination der Salpetersäuretrennung (Ca ↔ Sr, Ba) und der Chromattrennung (Ba ↔ Sr) auf die Barium- und Strontiumwerte bei mikroanalytischer Arbeitsweise.

[1] Bei höherem Gehalt an Ammoniumsalzen geht fast alles Ammoniumcarbonat in Bicarbonat über; die CO_3''-Ionen erfahren eine Verminderung zugunsten der HCO_3'-Ionen, das Löslichkeitsprodukt des Strontiumcarbonats ist aber nur durch die Konzentration der CO_3''-Ionen bestimmt.

[2] *Caron* und *Raquet*, Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 1061 (1906).

Tabelle III.

Versuch Nr.	Angewandt		Gefunden			
	BaO mg	SrO mg	$BaSO_4$ mg = BaO mg		$SrSO_4$ mg = SrO mg	
7	51,95	5,07	79,293	52,10	9,470	5,34
8	51,95	5,07	77,611	50,99	9,306	5,25

2. *Barium- und Strontiumbestimmung bei Gegenwart von Calcium.* Den genau gemessenen Lösungen von Barium und Strontium wurde überdies eine Calciumnitratlösung, entsprechend 512,00 mg CaO, zugesetzt; die vereinigten Lösungen wurden eingeengt, in einen Platintiegel gespült und darin zur möglichsten Trockne eingedampft. Nach dem Erkalten wurde mit Salpetersäure der Dichte 1,45 versetzt und zunächst öfter umgerührt, da sonst der Lösungsvorgang an den sich verklebenden Nitraten nicht ordentlich vonstatten geht; nach einigen Stunden Stehen wurde filtriert, ohne irgendwelches Waschen wieder Salpetersäure der angegebenen Dichte zugesetzt und dies so lange wiederholt, bis im Filtrat kein Calcium mehr nachweisbar war. Da von 10 ccm Salpetersäure annähernd 100 mg CaO gelöst werden, mußten wir bei den von uns gewählten Mengenverhältnissen 4- bis 5mal Salpetersäure zugeben, bis der Rückstand calciumfrei war.[1]

An der Filtrierapparatur[2] ergaben sich bei dieser Arbeit insofern Mißstände, als die Gummiverbindungen durch die Salpetersäure starken Schaden erleiden und mit der Zeit zerstört werden, so daß sie jedenfalls nach 4- bis 5maligem Filtrieren erneuert werden müssen, aber auch früher schon Gummiteilchen in das Filtrat gelangen können. Es ist daher ein Filterstäbchen aus Glas mit darangeschmolzenem Verbindungsrohr, das die Schlauchverbindungen *a* und *b* der zitierten Abbildung vermeidet, dem Platinstäbchen vorzuziehen; seine Anwendung ist möglich, da der filtrierte Niederschlag nicht zur Wägung bestimmt ist, sondern wieder aufgelöst wird.

Die bei der Salpetersäuretrennung ungelöst zurückgebliebenen Nitrate von Barium und Strontium wurden in heißem Wasser gelöst, in einen mit Filterstäbchen gewogenen Porzellantiegel übergesaugt und mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat gefällt; dies ist notwendig, da sich die Salpetersäure durch Erhitzen nicht restlos entfernen läßt. Nach Filtration wurde der im Tiegel verbliebene Niederschlag in 2 n-Essigsäure gelöst, zur Trockne eingedampft, mit 2 ccm Wasser aufgenommen und die Chromattrennung, wie in B, 1, beschrieben, vorgenommen. Es wurde jedoch bei diesen Versuchen auf die Überführung des Bariumchromats in das Sulfat verzichtet, vielmehr das Bariumchromat bei 450° zur Gewichtskonstanz gebracht und gewogen.

Bei den Strontiumwerten konnten wir nicht immer eine so gute Übereinstimmung mit der tatsächlich zugesetzten Menge erhalten (vgl. Tab. IV), wie sie die ohne Bariumzusatz ausgeführte Testanalyse *Nolls* aufweist, der mit gleichen relativen Konzentrationen von Calcium und Strontium, doch etwas größeren Absolutmengen arbeitete. Die Bariumwerte liegen sämtlich etwas zu tief, die Strontiumwerte meist nur unbedeutend zu hoch.

---

[1] An Stelle des mehrmaligen Auslaugens mit Salpetersäure im Tiegel könnte vielleicht auch ein einmaliger größerer Zusatz in einer Platinschale und Nachprüfung mit wenig Salpetersäure treten, wie es *Noll* bei seinen Analysen macht.

[2] Vgl. *F. Hecht* und *J. Donau*, a. a. O., S. 79, Abb. 32.

Tabelle IV.

Versuch Nr.	Angewandt		Gefunden			
	BaO mg	SrO mg	$BaCrO_4$ mg = BaO mg		$SrSO_4$ mg = SrO mg	
9	51,95	5,07	80,311	48,60	10,184	5,74
10	51,95	5,07	80,162	48,52	9,136	5,15
11	51,95	5,07	83,643	50,62	9,127	5,14
12	51,95	5,07	83,122	50,31	9,345	5,27

Arbeitsvorschrift für die Mineralanalysen.

Unter Einbeziehung der Erfahrungen unserer bisher angeführten Versuche an gestellten Lösungen und der teilweise mikroanalytischen Arbeitsweise in den ursprünglichen Arbeitsgang von *Groves* kamen wir schließlich zu nachfolgender Analysenvorschrift, nach der wir in einer Reihe von Silikatgesteinen die Barium- und Strontiumgehalte bestimmten.

10 bis 15 g (bei Materialmangel auch weniger) des feingepulverten Silikats werden mit Flußsäure und Schwefelsäure aufgeschlossen, bis beim Umrühren keine sandigen Teile mehr zu spüren sind, dann wird bis zum Auftreten schwerer Schwefeltrioxyddämpfe abgeraucht und nach dem Erkalten unter Erwärmen in Wasser gelöst. Das Ungelöste wird abfiltriert, verascht und nochmals, wie eben beschrieben, aufgeschlossen. Die Filtrate (ungefähr 250 bis 300 ccm) werden vereinigt, mit dem gleichen Volumen 96%igem Alkohol versetzt, über Nacht stehen gelassen und durch ein doppeltes Blaubandfilter filtriert.

Das Filter wird im Platintiegel verascht, geglüht und der Rückstand mit der vierfachen Menge Soda aufgeschlossen. Nach dem Auslaugen mit Wasser werden die unlöslichen Carbonate abfiltriert und mit sodahaltigem Wasser gewaschen, bis im Filtrat kein Sulfat mehr nachweisbar ist. Nun wird der Rückstand durch Lösen in Salpetersäure und Eindampfen zur möglichsten Trockne in Nitrate übergeführt. Die Nitrate werden im Platintiegel mit Salpetersäure (spez. Gewicht 1,45) öfter umgerührt und schließlich einige Stunden stehen gelassen, sodann wird in der Mikrofiltrierapparatur die Salpetersäure abgesaugt. Der Rückstand wird neuerlich mit Salpetersäure (spez. Gewicht 1,45) wie oben behandelt und dies so oft wiederholt, bis sich im letzten Filtrat nach Abdampfen der Salpetersäure kein Calcium mehr mit Oxalsäure nachweisen läßt.

Dann werden die Nitrate von Barium und Strontium in heißem Wasser gelöst, in einen gewogenen Porzellantiegel durch die Filtrierapparatur übergesaugt und zur Entfernung der überschüssigen Salpetersäure mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat gefällt. Der Carbonatniederschlag wird in 2 n-Essigsäure gelöst, nochmals zur Trockne eingedampft, der

Rückstand in 2 ccm Wasser und 0,2 ccm 2 n-Essigsäure gelöst und mit einem mäßigen Überschuß von Ammoniumchromatlösung gefällt. Nach dem Absitzen wird mit Hilfe des Filterstäbchens in einen gewogenen Platintiegel filtriert, der Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet, auf 450° erhitzt und das Bariumchromat gewogen.

Das Filtrat wird zur Vertreibung der Essigsäure zur Trockne eingedampft, mit 2 ccm Wasser aufgenommen, mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat gefällt, filtriert, gewaschen und das Strontiumcarbonat in 1,5 ccm Wasser und 0,3 bis 0,5 ccm konz. Salzsäure gelöst. Nun wird mit 3 ccm Schwefelsäure (1:5) das Strontiumsulfat gefällt und eine dem Gesamtvolumen (ungefähr 5 ccm) gleiche Menge Alkohol zugesetzt. Nach längerem Stehen wird filtriert, getrocknet, geglüht und das Strontiumsulfat gewogen.

Nach dieser Arbeitsvorschrift ließen sich die Bestimmungen in unseren Mineralen gut ausführen, nur kam es vor, daß sich nach der Nitrattrennung nicht alles in heißem Wasser löste. Es ist schon bekannt, daß an dieser Stelle der Analyse kleine Anteile, die dem Flußsäureaufschluß entgangen sind, gefunden werden. Diese gallertigen Rückstände von geringem Gewichte wurden gegebenenfalls verglüht und mit Flußsäure und Schwefelsäure abgeraucht, wobei sich zeigte, daß sie überwiegend aus Kieselsäure bestanden und nur selten etwas Sesquioxyde, jedoch keine Erdalkalimetalle enthielten.

Analysenbeispiele.

Im folgenden sollen einige der von uns nach dem eben geschilderten Verfahren durchgeführten Analysen als Beispiele gebracht werden.

1. *Feldspat, ausgelesen aus dem Granit von Schwertberg, Oberdonau.*

Die Einwaage betrug 12,5400 g.

Bei der Nitrattrennung wurden mit zweimaligem Auslaugen 96,5 mg CaO entfernt, worauf der Rückstand calciumfrei war.

Der nach der Nitrattrennung in heißem Wasser unlösliche Rückstand betrug 33,116 mg und bestand aus Kieselsäure mit etwas Eisen- und Aluminiumoxyd.

Gefunden: 64,298 mg $BaCrO_4$; entspricht 0,31% BaO;
5,143 mg $SrSO_4$; entspricht 0,023% SrO.

2. *Andesin aus Südafrika.*

Die Einwaage betrug 10,2924 g.

Bei der Nitrattrennung wurden mit sechsmaligem Auslaugen 536,0 mg CaO entfernt, dann war der Rückstand calciumfrei.

Der nach der Nitrattrennung in heißem Wasser unlösliche Rückstand betrug 1,862 mg und bestand aus Kieselsäure mit etwas Eisenoxyd.

Gefunden: 26,495 mg $BaCrO_4$; entspricht 0,156% BaO;
52,672 mg $SrSO_4$; entspricht 0,29% SrO.

3. *Orthoklas, Königsalm.*

Die Einwaage betrug 17,1939 g.

Bei der Nitrattrennung wurden in einmaligem Auslaugen 8,0 mg CaO entfernt, worauf der Rückstand calciumfrei war.

Der nach der Nitrattrennung in heißem Wasser unlösliche Rückstand betrug 30,861 mg und bestand aus Kieselsäure mit wenig Eisen- und Aluminiumoxyd.

Gefunden: 37,167 mg $BaCrO_4$; entspricht 0,13% BaO;
2,161 mg $SrSO_4$; entspricht 0,0071% SrO.

Zusammenfassung.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, eine möglichst brauchbare und verläßliche gravimetrische Methode zur Bestimmung sehr geringer Mengen von Barium und Strontium in Silikatgesteinen ausfindig zu machen.

Es wird eine Arbeitsvorschrift angegeben, die eine Kombination von makro- und mikroanalytischer Arbeitsweise darstellt und auf bekannten makroanalytischen Verfahren aufbaut; durch Überprüfung der einzelnen Stufen an Testlösungen, insbesondere dort, wo auf die mikroanalytische Methodik übergegangen wurde, wird gleichzeitig ein Einblick in die erreichbare Genauigkeit gegeben.

10 bis 15 g des Silikatgesteines werden mit Flußsäure aufgeschlossen, Barium und Strontium als Sulfate angereichert und mit Soda geschmolzen. Nach der Überführung in Nitrate werden die beiden in mikroanalytischer Arbeitsweise mit Salpetersäure ($D = 1{,}45$) vom Calcium befreit und schließlich nach der Chromatmethode untereinander getrennt.

Summary *(L)*.

The justification of this work was to find a safe practical gravimetric method of determination of very small quantities of barium and strontium in silicate rocks.

A combination of macro and microanalytical technics based on known macroanalytical procedures leads to the present method; the checking of individual phases of the technic on standard solutions, in particular where the microanalytical scale is adopted, informs on its precision.

The silicate rocks (from 10 to 15 g.) are attacked by fluorhydric acid, barium and strontium are concentrated as sulfates and fused with sodium carbonate. After converting the carbonates into nitrates, these two elements are microanalytically freed from calcium by treatment with nitric acid ($D = 1{,}45$) and finally separated by the chromate method.

Résumé *(W)*.

Le but de ce travail a été d'établir une méthode gravimétrique aussi utile et précise que possible pour la détermination de très petites quantités

de baryum et de strontium dans les roches silicatées. Les auteurs ont établi un mode opératoire qui est une combinaison des procédés macro- et micro-analytiques et qui repose sur des méthodes macroanalytiques connues. En vérifiant les différentes phases des solutions types, en particulier là où l'on applique la technique microanalytique, on donne en même temps un aperçu sur l'exactitude qu'on peut obtenir.

10 à 15 grammes du silicate sont désagrégés avec de l'acide fluorhydrique: le baryum et le strontium sont enrichi comme sulfates et fondu avec de la soude. Après leur transformation en nitrates, les deux éléments sont débarrassés par voie microanalytique du calcium, au moyen de l'acide nitrique de densité: 1,45; ils sont finalement séparés l'un de l'autre par la méthode au chromate.

Aus dem Pharm.-Chem. Institut der Universität Innsbruck.

Beiträge zur mikromaßanalytischen Bestimmung des Sauerstoffes in organischen Substanzen.

I. Über Wasserstoff und mit diesem zusammenhängende Fehlerquellen.

Von

J. Lindner und **H. Eickhoff.**

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 4. August 1941.)

Von *J. Lindner* und *W. Wirth*[1] wurde im Jahre 1937 ein Verfahren zur mikromaßanalytischen Bestimmung des Sauerstoffes in organischen Substanzen veröffentlicht, das sich des Hydrierungsvorganges von *H. ter Meulen*[2] bedient. Eine Aussicht, bei Verwendung einiger Milligramme Substanz zu hinreichend genauen Zahlen zu gelangen, bot sich in der Anwendung der maßanalytischen Bestimmung des bei der Hydrierung auftretenden Wassers nach der Phosphinmethode *J. Lindners*[3] und in der Auswertung der zahlreichen Erfahrungen, die in den umfassenden Untersuchungen[4] über Fehlerquellen in der organischen Elementaranalyse gesammelt worden waren. Es gelang, auf dieser Grundlage nach einem überlegten Plan ohne wesentliche Umwege zu einer Apparatur und einem Arbeitsvorgang zu gelangen, die die unmittelbare Bestimmung des Sauerstoffes in etwa 4 mg Substanz mit einer Genauigkeit von 0,25% erlauben und auch bei Gegenwart von Stickstoff, Schwefel und Halogen anwendbar sind. Da sich die zeitlich früher bekanntgegebenen Versuche *H. Hennigs*[5] auf Substanzen mit Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff beschränken und eine Genauigkeit von 0,4% erreichen, war im

---

[1] *J. Lindner* und *W. Wirth*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1025 (1937).

[2] *H. ter Meulen* und *J. Heslinga*, Neue Methoden der organischen Analyse. Leipzig 1927; Recueil Trav. chim. Pays-Bas **41**, 509 (1922); **43**, 899 (1924); **53**, 118 (1934); Chem. Weekbl. **27**, 18 (1930).

[3] *J. Lindner*, Mikromaßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse. Berlin 1935.

[4] Ebenda.

[5] *H. Hennig*, Chem. Fabrik **9**, 239 (1936).

Verfahren von *Lindner* und *Wirth* ein erster allgemein gangbarer und den Anforderungen der Mikroanalyse bezüglich Genauigkeit entsprechender Weg zur unmittelbaren Bestimmung des Sauerstoffes in der organischen Elementaranalyse gefunden.

Bei der Ausarbeitung ihrer Methode hatten die beiden Autoren, um die Möglichkeit, den Hydrierungsvorgang in die Mikroanalyse zu übertragen, zunächst grundsätzlich zu erproben, in der Auswahl der Behelfe von Anfang auf möglichst hohe Sicherheit Bedacht genommen. Anschließend an die erste Veröffentlichung wurden Versuche aufgenommen, die auf eine Vereinfachung und Vervollkommnung des Verfahrens und der Apparatur abzielten, aus äußeren Gründen jedoch vor längerer Zeit zum Stillstand kamen. Über einige Fortschritte gesicherter Art soll in den folgenden Beiträgen berichtet werden. Zweifellos kann diesem ersten als verwendbar erwiesenen Vorgang trotz dem neuen, von *M. Schütze*[1] gefundenen Wege auch weiter ein Interesse zuerkannt werden.

Eine erste Untersuchung betraf die geeignetste Gewinnung von Wasserstoff für den Zweck der Hydrierung, seine Reinigung sowie die Fehlerquellen, die mit der Verwendung von Wasserstoff in Analysen der vorliegenden Art verbunden sind.

A. Wasserstoffquelle und Regulierung des Gasstromes.

Der Wasserstoff wurde zunächst nach dem Beispiele *ter Meulens* einem *Kipp*schen Apparat entnommen, der sich im Gange des Versuches selbst bei den höheren Ansprüchen der Mikroanalyse als durchaus brauchbar erwies. Zur Beschickung wurden reines, arsenfreies granuliertes Zink und reine Schwefelsäure verwendet, letztere auf 20 Vol.-% verdünnt, um sekundären Reaktionen von Zink mit Schwefelsäure vorzubeugen. Zur Beschleunigung der Einwirkung wurde Kupfersulfat zugesetzt. Der Wasserstoff wurde zur Reinigung durch alkalische Permanganatlösung, zur Entfernung von Sauerstoffspuren über eine erhitzte Rolle von blankem Kupferdrahtnetz und zur Trocknung über Calciumchlorid, Magnesiumperchlorat und Phosphorpentoxyd geleitet. Störungen durch Verunreinigungen machten sich nach dieser Behandlung nicht bemerkbar. Ein besonderer Vorteil des Gasentwicklungsapparats lag in der annähernden Gleichmäßigkeit des Gasdruckes sowohl während der Arbeit als auch während des Stillstandes der Hydrierungsapparatur, die einfach mit der Wasserstoffquelle verbunden bleiben konnte.

Unbequem machte sich indessen bei der Verwendung des *Kipp*schen Apparats die häufige Erschöpfung insbesondere der verdünnten Schwefelsäure bemerkbar, zumal da nach jeder neuen Füllung eine sorgfältige Verdrängung der Luft aus dem Apparat vorgenommen werden muß

[1] *M. Schütze*, Z. analyt. Chem. **118**, 245 (1939).

Ein noch ernsterer Nachteil der gesamten Einrichtung lag jedoch darin, daß das Kupferdrahtnetz nur im erhitzten Zustand wirkt und während der Ruhepausen im abgekühlten Zustand in die Hydrierungsapparatur Sauerstoff vordringen läßt. Infolge davon traten bei jeder Neuaufnahme der Versuche zunächst große Blindwerte auf, die erst nach längerer Zeit auf den normalen Wert absanken. Dem Übelstand konnte wirksam begegnet werden, indem ein U-Röhrchen mit starker alkalischer Pyrogallollösung auf Tonsplittern eingeschaltet wurde. Die Lösung erschöpfte sich auffällig rasch und diese Erscheinung wies auf ein Auftreten von freiem Sauerstoff in der Permanganatlösung hin, das sich tatsächlich nachweisen ließ und unter Umständen zur Bildung eines explosionsfähigen Gasgemisches in der Apparatur führen konnte.

Der Ersatz des Gasentwicklungsapparates durch einen mit Wasserstoff gefüllten Gasometer ließ verschiedene Nachteile erwarten, mehrfache Vorteile versprach die schon von *H. Hennig* eingeführte unmittelbare Entnahme des Wasserstoffes aus einer Stahlflasche, vorausgesetzt daß mit der Art der Zuleitung des Gasstromes zur Apparatur, seiner Regulierung und Reinigung einigen für die exakte Durchführung der Hydrierung notwendigen Anforderungen entsprochen werden konnte.

Die für diesen Zweck ausgearbeitete Vorrichtung wird in der Abb. 1 wiedergegeben. Das Regulierventil an der Gasflasche ist mittels eines

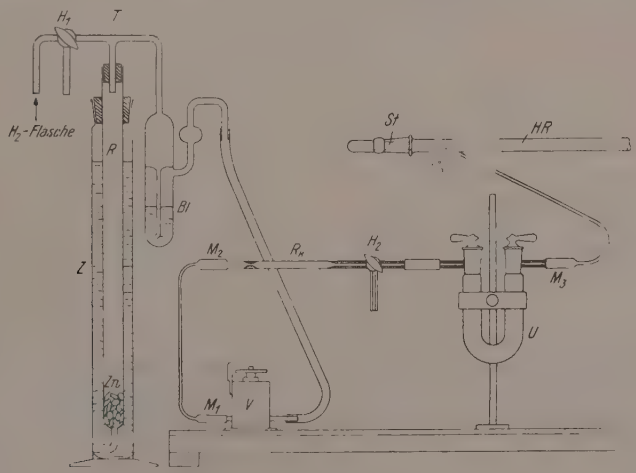


Abb. 1.

reinen Schlauches mit einem Druckregler verbunden. Dieser besteht aus einem Zylinder *Z* mit breitem Fuß, 32 cm Höhe und 4 cm Durchmesser und ist mit 20%iger reiner Schwefelsäure beschickt. Das Rohr *R* hat

18 mm Durchmesser, es wird durch einen Kork mit seitlicher Rinne verschiebbar festgehalten und ist unten mit einer schnabelförmigen Verengung versehen. Über dieser Verengung wird, mit einem Stückchen Kupferdrahtnetz als Unterlage, einige Zentimeter hoch reines granuliertes Zink eingefüllt. Mit Hilfe eines Gummipfropfens ist oben ein T-Rohr (*T*) dicht eingesetzt. Der linke, zur Stahlflasche führende Schenkel des letzteren ist mit einem Dreiweghahn H_1 versehen. Während der Analyse läßt man, wie bei der *Pregl*schen Vorrichtung, durch H_1 so viel Wasserstoff zum Rohr *R* zuströmen, daß unten von Zeit zu Zeit einzelne Blasen entweichen, beim Stillstand der Apparatur wird *R* durch den Hahn nach links abgeschlossen und der Gasdruck in *R* wird durch die Berührung des Zinkes mit der Schwefelsäure gleichmäßig aufrechterhalten. Die Zuleitung von der Stahlflasche ist hierbei in H_1 nach unten offen. Die Wasserstoffzufuhr aus der Flasche wird vollständig abgestellt und bei Wiederaufnahme der Versuche kann das Ventil an der Flasche annähernd einreguliert werden, bevor — nach gleichzeitiger Verdrängung der Luft aus dem Leitungskanal — die Verbindung mit der Apparatur wieder hergestellt wird. Der Gasvorrat im Rohr *R* reicht auch aus, um den Gasstrom während des Einschiebens der Substanz in das Hydrierungsrohr (siehe unten) vorübergehend zu beschleunigen, ohne das Ventil in der Stahlflasche weiter zu öffnen.

Man arbeitet demnach bei dieser Vorrichtung mit Wasserstoff aus der Stahlflasche, das Zink und die Schwefelsäure werden nur sehr wenig beansprucht, um die durch die Diffusion des Wasserstoffes entstehenden Verluste auszugleichen. Der Gasdruck im Apparat bleibt auch während der Arbeitspausen gleichmäßig aufrechterhalten.

An den rechten Schenkel des *T*-Rohres ist ein Blasenzähler, *Bl* in Abb. 1, unmittelbar angeblasen, der mit starker Kalilauge bis zur angegebenen Höhe gefüllt und nach *Pregl* geeicht wird. Er dient dem gleichen Zwecke wie bei der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

Auf den Blasenzähler, mit diesem ebenfalls durch einen reinen Schlauch verbunden, folgt ein Feinregulierventil[1] *V* nach Abb. 1, das zur endgültigen Einstellung der geeigneten Stromstärke dient. Es ist nach außen vollständig abgedichtet und gestattet im Verein mit dem Druckregler die Herstellung einer gewünschten Stromstärke ohne lästiges Nachregulieren, indem einfach die am Ventil oben ersichtliche Drehscheibe in eine bekannte empirisch ermittelte Stellung gebracht wird.

B. Reinigung des Wasserstoffes.

Es empfiehlt sich in erster Linie, für den Zweck des Hydrierungsverfahrens elektrolytisch erzeugten Wasserstoff zu verwenden, der an

[1] *J. Lindner*, Chemiker-Ztg. 55, 308 (1931).

sich sehr rein, insbesondere frei von Schwefel- und Arsenverbindungen ist und aus diesem Grunde auch in den industriellen Betrieben eben bei katalytischen Prozessen große Vorteile bietet.[1] Als Begleitkörper kommen im wesentlichen nur Feuchtigkeit und Sauerstoff in Betracht, die sich leicht restlos entfernen lassen. Auf die mit großen Nachteilen verbundene Einschaltung einer Permanganatlösung konnte daher, wie auch die Versuche lehrten, verzichtet werden. Der Gehalt an Wasser ergab sich bei der in Verwendung genommenen Flaschenfüllung, nach der Phosphinmethode bestimmt,[2] zu 2,1 mg, auf 1 l des Gases von Atmosphärendruck berechnet, der Gehalt an Sauerstoff zu 1,5 mg, ermittelt nach den Blindwerten im Hydrierungsapparat bei Verwendung eines getrockneten, aber von Sauerstoff nicht befreiten Gasstromes. Die Reinigung von beiden Beimengungen erfolgt einfach durch Überführung des Sauerstoffes in Wasser und nachfolgende Trocknung. Für den ersteren Zweck verwendete *ter Meulen* ein Rohr mit erhitztem Platinasbest, den gleichen Zweck erfüllte bei *Lindner* und *Wirth* die erhitzte Rolle von blankem Kupferdrahtnetz, und zwar im Gange des Versuches in einwandfreier Weise. Eine vollkommene Einrichtung sollte indessen ein Eindringen von Sauerstoff in die Apparatur auch während des Stillstandes verhindern, da sonst die großen Blindwerte beim Beginn der Versuche einen erheblichen Zeitverlust zur Folge haben. Eine Abhilfe dieser Art wurde mit der Verwendung von hochaktivem, ohne Erwärmung wirkendem Platin erzielt, womit überdies eine merkliche Vereinfachung der Apparatur durch Vermeidung des Brenners im Reinigungstrakt erreicht wurde.

Der wirksame Katalysator wurde nach den Angaben *R. Willstätters*[3] hergestellt. Eine Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure mit überschüssiger Salzsäure wurde mit Formaldehydlösung gemischt, auf — 10° abgekühlt, unter Rühren tropfenweise mit 50%iger Kalilauge versetzt, hierauf unter Rühren auf 55 bis 60° erwärmt. Der abgesetzte Platinmohr wurde durch Dekantieren gut ausgewaschen und zwischen Filtrierpapier rasch abgepreßt. 0,03 g des Mohres wurden ohne vollständiges Trocknen mit 0,3 g reinstem Asbest durch Schütteln gemischt und dann erst getrocknet.

Mit Platinasbest dieser Art wurde das 4 mm weite Kontaktröhrchen R_K (s. Abb. 1) in einer Länge von 75 mm beschickt. Die Füllung wird beiderseits durch Verengungen festgehalten. Vor der Zuleitung von Wasserstoff wird die Luft aus dem Röhrchen durch Stickstoff oder Kohlendioxyd verdrängt, die man unter Ausschaltung des übrigen Apparates beim Dreiweghahn H_2 austreten läßt.

---

[1] Vgl. *F. Ullmann*, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl. Berlin-Wien 1932. Bd. X, S. 385.

[2] Vgl. Fußnote 3 auf S. 165.

[3] *R. Willstätter*, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 113 (1921).

Die Sauerstoffspuren gehen im überschüssigen Wasserstoff durch Berührung mit dem Kontakt restlos in Wasser über. Zur abschließenden Reinigung dient das Trockenröhrchen U, das im Sinne der Stromrichtung aufeinanderfolgend mit Natronasbest, Magnesiumperchlorat und Phosphorpentoxyd auf Glaswolle beschickt ist. Die Füllungsbestandteile sind durch Zwischenlagen von Glaswolle voneinander getrennt.

Zur Verbindung des Ventils V mit dem Katalysatorröhrchen R_K, ferner des U-Röhrchens mit dem seitlichen Ansatz des Hydrierungsrohres HR dienen Metallkapillaren[1] von 1 mm Weite mit aufgelöteten Hülsen, die mit den Enden der Glasröhren in Übereinstimmung gebracht und mit *Krönig*schem Glaskitt aufgekittet sind. Ähnlich ist das Röhrchen R_K mit dem U-Röhrchen mittels einer Metallhülse verbunden und mit Glaskitt sind auch die Stopfen des U-Röhrchens abgedichtet. Nach den auch schon von *Lindner* und *Wirth* vertretenen Gesichtspunkten[2] waren an diesen Stellen Gummiverbindungen grundsätzlich auszuschließen.

Die gesamte Vorrichtung bietet bei gleichzeitiger Vereinfachung eine Reihe von Vorteilen, wie aus der Beschreibung hervorgeht. Die in Verwendung genommene Füllung von Platinasbest hat nach insgesamt 37 Monaten ihre Wirkung nicht eingebüßt. Dank dem geringen Feuchtigkeits- und Sauerstoffgehalte des Wasserstoffes in der Flasche und dank der Vermeidung einer wäßrigen Waschflüssigkeit werden die Trockenmittel im U-Röhrchen nur wenig beansprucht und haben sich ebenfalls seit der ersten Zusammenstellung der Apparatur voll wirksam erhalten. Eine weitere notwendige Voraussetzung für die letztere Erscheinung liegt noch in den vollständig dichten Schliffverschlüssen auf beiden Seiten des Hydrierungsrohres, das mit dem Trockenröhrchen U dauernd in Verbindung steht.

C. Störungen durch Öffnen des Hydrierungsrohres.

Das Öffnen des Verbrennungsrohres bei der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung und das Öffnen des Hydrierungsrohres bei der Sauerstoffbestimmung, das zum Einschieben der Substanz vorgenommen werden muß, birgt eine beachtbare Fehlerquelle, die im Falle der Sauerstoffbestimmung aus mehrfachen Gründen bedeutend stärker in Erscheinung treten muß. Die Störung kann im ersten Falle in der Hauptsache nur auf einem Eindringen von Feuchtigkeit in den Apparat beruhen, in letzterem Falle ruft dagegen der Zutritt von Luft auch infolge des viel stärker vertretenen Sauerstoffes einen Fehler hervor. Das Eindringen der Zimmerluft wird noch durch die raschere Diffusion des Wasserstoffes und, was am meisten ins Gewicht fällt, durch die an der Rohröffnung auf-

[1] S. Monographie *Lindner*, S. 61 u. 284 (s. Fußnote 3 auf S. 165).
[2] Ebenda, S. 40ff.

tretenden Strömungen gefördert, die infolge der Dichteunterschiede der beiden Gase einsetzen. Der Untersuchung kam gleichwohl mit Rücksicht auf die auch bei der Verbrennungsanalyse bestehende Fehlerquelle ein allgemeineres Interesse zu. Auffälligerweise ist dem Umstande bei der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung selbst in der Mikroanalyse lange Zeit keine Beachtung geschenkt worden.

Zur Abhilfe leitet man heute den Sauerstoff dem Verbrennungsrohr meist nicht durch ein axial eingesetztes, sondern durch ein seitlich angefügtes Röhrchen zu, so daß der trockene Gasstrom beim Einschieben des Schiffchens am geöffneten Ende entweicht und das Eindringen von Zimmerluft verhindert.

Die seitliche Stromzuleitung haben als erste, soweit sich die Sache verfolgen läßt, *E. Müller* und *H. Willenberg*,[1] und zwar schon im Jahre 1918 in Anwendung gebracht, aber nicht aus der vorangehenden Überlegung, sondern aus apparativen Gründen. Sie führen das seitliche Röhrchen durch die Wand des Verbrennungsrohres hindurch und lassen es innerhalb durch die Öffnung des Rohres vorragen, so daß der Gasstrom bei Abnahme der Verschlußkappe überhaupt nicht in das Rohr selbst gelangt. Von *Pregl-Roth*[2] wird zwar ein einfaches, seitlich einmündendes Ansatzröhrchen empfohlen, aber ebenfalls mit apparativen Vorteilen begründet, wogegen *C. Weygand*[3] und *A. Friedrich*[4] die Vermeidung der erwähnten Fehlerquellen ins Treffen führen. Aus der gleichen Zeit stammen experimentell ermittelte Angaben von *J. Lindner*[5] über das mögliche Ausmaß der unterlaufenden Fehler und Versuche über ihre vollständige Vermeidung für den Fall der Wasserbestimmung oder der Verbrennungsanalyse. Bei den Versuchen von *Lindner* und *Wirth* zeigte es sich bereits, daß der Wasserstoffstrom beim Hydrierungsvorgang während der Einführung des Schiffchens stark beschleunigt werden müsse, um einem Eindringen von Feuchtigkeit und Sauerstoff vorzubeugen.

Die genaueren Zusammenhänge und Einflüsse wurden für den letzteren Fall nunmehr rein empirisch, gleichsam im Wege von Blindwertbestimmungen, festgestellt, indem leere Schiffchen wie bei einer Analyse in das Hydrierungsrohr geschoben und die darauf auftretenden Mengen von Wasser, bzw. von Chlorwasserstoff im Laufe der folgenden halben Stunde ermittelt wurden. Davon mußten die auch im Dauerversuch bei

[1] *E. Müller* und *H. Willenberg*, J. prakt. Chem. (2), **99**, 34 (1918).

[2] *F. Pregl-H. Roth*, Die quantitative organische Mikroanalyse. 4. Aufl. Berlin 1935. S. 26.

[3] *C. Weygand*, Quantitative analytische Mikromethoden der organischen Chemie. Leipzig 1931. S. 115.

[4] *A. Friedrich*, Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse. Leipzig u. Wien 1933. S. 27.

[5] S. Monographie *Lindner*, S. 13 (s. Fußnote 3 auf S. 165); Z. analyt. Chem. **86**, 141 (1931).

geschlossenem Rohr stets nachweisbaren Spuren in Abzug gebracht werden. Zum Einschieben des Schiffchens wurde an Stelle eines Glasstabes mit Platindraht ein dünner, harter Draht mit Haken verwendet, um die Verdrängung von Wasserstoff aus dem Rohr auf ein geringes Maß zu beschränken und den Einfluß zu umgehen, den die an der Glasfläche haftende, unbestimmte Wasserhaut[1] äußern könnte.

Die Ergebnisse[2] lassen die im Vorgang gelegenen Erklärungen mechanischer Art zu und sind natürlich nur angenähert reproduzierbar.

Vorausgeschickt sei noch, daß die lichte Weite des Hydrierungsrohres 8 mm, unmittelbar am Ende 7 mm und das Hohlvolumen bis zur Einmündung des Ansatzröhrchens 2,5 ccm betrug. Von letzterem wurde fast die Hälfte durch den in die Verschlußkappe eingesetzten Glasstab *St* in Abb. 1 eingenommen. Die Dauer, während der das Rohr zum Einschieben des Schiffchens geöffnet bleibt, ist bei geläufiger und störungsfreier Durchführung mit durchschnittlich 20 Sekunden zu veranschlagen. Nach früheren Angaben wurde stets durch den zunächst undicht aufgesetzten Schliffverschluß einige Zeit Wasserstoff entweichen gelassen, um an der Rohrmündung vorhandene Luft restlos fortzuspülen.

Die Angaben müssen sich unter Beiseitestellung der einzelnen Versuche auf die wesentlichen Ergebnisse beschränken.

Wird während der Öffnung des Rohres die bei der Analyse sonst eingehaltene Stromstärke von 200 ccm in der Stunde (gleich 0,055 ccm/sec, entsprechend einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,11 cm/sec bei 8 mm Rohrdurchmesser) aufrechterhalten, so dringt die Vermischung von Wasserstoff und Luft gegen den Strom in das Innere des Rohres vor. Blieb das Rohr 2 Minuten offen, so traten nachher im blinden Versuch gegen 0,5 mg Wasser auf, auch wenn das Verschlußstück zunächst locker angesetzt und Wasserstoff $^1/_2$ Minute entweichen gelassen wurde. Eine ganz vollständige Verdrängung des Luftgemenges durch die letztere Maßnahme war schon nach der normalen Dauer der Öffnung, d. i. nach 20 Sekunden, nicht mehr möglich.

Wurde die Stromstärke während des Öffnens gesteigert, so erreichte man bei fast 2000 ccm/h (gleich 0,55 ccm/sec bzw. 1,1 cm/sec Strömungsgeschwindigkeit), daß nach kurzer, $^1/_2$ Minute währender Spülung des Verschlusses mit Wasserstoff kein erhöhter Blindwert im Versuch auftrat. Praktisch konnte dieser Erfolg hinreichend mit 900 ccm/h erreicht werden, wenn die Spülung des Rohrverschlusses auf 1 Minute erstreckt wurde, selbst dann, wenn das Rohr bis zu 1 Minute zum Zwecke des Einschiebens des Schiffchens offen blieb.

[1] S. Monographie *Lindner*, S. 74.

[2] Man vergleiche damit auch die Versuche von *W. Zimmermann*, Z. analyt. Chem. **118**, 258 (1939).

Eine Ausdehnung der Dauer der Spülung bei undicht aufgesetztem Verschlußstück ist nur bis zu etwa 1 Minute bei 200 ccm/h in vollem Maße wirksam, da es sich hierbei um die Verdrängung des Luftgemisches im Raum zwischen dem Verschluß und der Mündung des Ansatzröhrchens handelt. Ist die Vermischung mit Luft weiter in das Rohr vorgedrungen, so läßt sich mit einer längeren Spülung noch eine beschränkte, aber keine volle Wirkung mehr erzielen.

Wird die Verschlußkappe mit dem eingekitteten Stab, wie sie die Abbildung wiedergibt, rasch vom Rohr abgenommen, so tritt an die Stelle des Stabes mit gleicher Geschwindigkeit ein Luftvolumen von rund 1 ccm in die Öffnung des Rohres ein, die Vermischung der Gase dringt dadurch rascher über die Ansatzstelle vor und kann durch die Spülung nicht mehr behoben werden. Das Verschlußstück mit Stab, das in dieser Form aus der Apparatur für die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung[1] übernommen worden ist, könnte insofern als nachteilig gelten. Wurde dagegen beim Verschließen eine Verschlußkappe ohne Stab verwendet, so wurde damit nachweisbar eine größere Menge Luft in das Rohr befördert, auch dann, wenn der über das Rohr hinausragende Teil der Höhlung mit einer festen Masse ausgefüllt war.

In Gesamtheit hat sich als praktisch einzuhaltende Regel, die einen merklichen Fehler mit hinreichender Sicherheit auszuschalten gestattet, ergeben: Das Ventil *V* wird vor dem Öffnen des Rohres auf eine Stromstärke von 900 bis 1000 ccm/h eingestellt. Das Verschlußstück mit Stab wurde beibehalten, es wird aber nach der Lockerung allmählich vom Rohr abgenommen. Nach dem Einschieben des Schiffchens wird der Wasserstoff durch das zunächst locker aufgesetzte Schliffstück 1 Minute entweichen gelassen, bevor das Rohr dicht verschlossen und die Stromstärke wieder vermindert wird. Eine mäßige Überschreitung der Zeit, während welcher das Rohr geöffnet bleibt, über 20 Sekunden hinaus ruft noch keine Störung hervor.

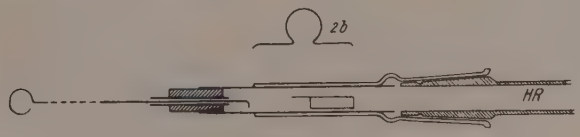


Abb. 2.

Eine fühlbare Erleichterung der Handhabung, die gleichzeitig eine größere Sicherheit gewährt, läßt sich noch bei Verwendung eines Ansatzröhrchens nach Abb. 2 erreichen. In ein auf die Öffnung des Hydrierungsrohres passendes, offenes Schliffstück wird ein dünnwandiges Rohr ein-

[1] S. Monographie *Lindner*, S. 290 (s. Fußnote 3 auf S. 165).

gekittet, von der Art, daß die Höhlungen beider Rohre stufenlos ineinander übergehen. In das freie Ende diesss angesetzten Rohres läßt sich ein Gummistopfen mit einfacher Bohrung und eingesetztem Glasröhrchen einsetzen, durch das der Draht zum Einschieben des Schiffchens führt. Auf das Ganze wird eine federnde Drahtklammer (Abb. 2b) mit abstehenden Enden aufgesetzt, die ein Rollen verhindert. Das Schiffchen wird nach Angabe der Abbildung im Ansatzröhrchen bereitgehalten, das ohne peinliche Vorsicht rasch an Stelle der Verschlußkappe an das Hydrierungsrohr angesetzt und nach dem Einschieben des Schiffchens wieder durch die Verschlußkappe ersetzt werden kann. Stromstärke und Spülung werden wie oben eingehalten. Ein störendes Eindringen von Luft in die Apparatur kann damit in zuverlässiger Weise vermieden werden.

Zusammenfassung.

Die von *J. Lindner* und *W. Wirth* beschriebene Sauerstoffbestimmung erwies zunächst die Möglichkeit, den Hydrierungsvorgang von *H. ter Meulen* in Verbindung mit der maßanalytischen Bestimmung des Wassers nach *J. Lindner* für die Bestimmung des Sauerstoffes in der Mikro-Elementaranalyse zu verwerten. Weitere Versuche zielten auf eine Vereinfachung und Vervollkommnung des Verfahrens ab. Die vorliegende Arbeit betrifft die Gewinnung und Handhabung des Wasserstoffgases.

Zweckmäßig gestaltete sich die Verwendung von elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff, der der Stahlflasche unmittelbar entnommen wird. Die Reinigung konnte sich auf die Entfernung vorhandener Spuren von Sauerstoff und Feuchtigkeit beschränken. Der Gasstrom wird zu diesem Zweck uber einen hochaktiven Platinkontakt und dann über Trockenmittel geleitet. Der Katalysator wirkt ohne Erwärmung und läßt daher auch während der Arbeitspausen keinen Sauerstoff in das Reaktionsrohr gelangen. Eindringen von Feuchtigkeit in das letztere wird durch Umgehung von Schläuchen und Gummistopfen vermieden.

Zur Regulierung des Gasstromes dient ein Ventil und ein Druckregler, welch letzterer zugleich die Aufrechterhaltung des Gasdruckes in der Apparatur während der Arbeitspausen besorgt.

Das Öffnen der Apparatur zum Einbringen der Analysensubstanz bildet beim Arbeiten mit Wasserstoff eine bedeutende Fehlerquelle. Die Bedingungen, unter denen das Eindringen sauerstoffhaltiger Luft verhindert werden kann, wurden empirisch ermittelt.

Summary.

The determination of oxygen which has been described by *J. Lindner* and *W. Wirth* yielded the possibility to make use of the hydrogenation (according to *H. ter Meulen*) in connexion with the volumetric determination

of water (according to *J. Lindner*) for determining oxygen in the micro-elementary analysis. Further experiments were made in order to simplify and perfect the method. The present investigation concerns the production and manipulation of hydrogen.

The use of electrolytically produced hydrogen which was immediately taken from the steel cylinder proved suitable. The depuration could be confined to the removal of present traces of oxygen and humidity. For this purpose the current of gas is passed over a platinum contact of high activity and then over a drying agent. The catalyser acts without any heating and, therefore, doesn't permito any oxygen to enter into the reaction tube during the working pauses. Entrance of humidity into the reaction tube is evaded by avoiding tubings and rubber stoppers.

The gas current is regulated by a valve and a pressure regulator. At the same time, this latter warrants the maintenance of the gas pressure in the interior of the apparatus during the working pauses.

If one works with hydrogen the opening of the apparatus for introducing the sample constitutes an important source of error. The conditions under which the entrance of air containing oxygen can be prevented were found out on an empiric way.

Résumé (*W*).

La détermination de l'oxygène décrite par *J. Lindner* et *W. Wirth*, montrait la possibilité d'analyser le procédé d'hydrogénation de *H. ter Meulen* à la détermination volumétrique de l'eau suivant *J. Lindner* pour le dosage de l'oxygène dans l'analyse micro-élémentaire. Des essais ultérieurs eurent pour but de faciliter et de compléter le procédé. Le présent travail se rapporte à l'obtention et à la manipulation du gaz hydrogène.

L'emploi d'hydrogène électrolytique s'est montré convenable; on le tire directement du cylindre d'acier. La purification peut se borner à l'exclusion de traces d'oxygène et d'humidité. Dans ce but, le courant gazeux passe sur du platine activé, puis sur un dessiccateur. Le catalyseur agit sans échauffement et ne laisse pas arriver l'oxygène dans le tube à réaction pendant les arrêts du travail. La pénétration de l'humidité dans ce dernier est arrêtée en évitant l'emploi de tubes et bouchons de caoutchouc.

Pour régler le courant gazeux, on se sert d'une soupape et d'un régulateur de pression; ce dernier, permet aussi le maintien normal de la pression gazeuse pendant les arrêts du travail.

Lorsqu'il s'agit d'ouvrir l'appareil pour introduire une substance, il peut se produire une source d'erreur appréciable lorsqu'on emploie l'hydrogène. Les conditions, au moyen desquelles on peut empêcher la pénétration de l'air, sont réalisées empiriquement.

Aus dem Institut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide, Mikrolaboratorium. Chem. Institut der Universität, Heidelberg.

Versuche mit organischen Basenaustauschern in der mikrochemischen Analyse.

Von

E. Wiesenberger.[1]

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 30. November 1941.)

Im Jahre 1909 wies *P. Siedler* auf dem internationalen Kongreß für angewandte Chemie in London darauf hin, daß künstliche Zeolithe möglicherweise in der quantitativen Analyse verwendbar seien. Diese von der Permutit A. G. in großem Maßstab hergestellten Permutite haben aber zunächst nur in der Technik Anklang gefunden, wo sie bald in allen Industriezweigen zur Wasserreinigung verwendet wurden. Die analytische Auswertung ihrer ionenaustauschenden Eigenschaften erfolgte erst später.

Im Jahre 1917 gelang *O. Folin* und *R. Bell*[2] zur colorimetrischen Bestimmung des Ammoniaks im Urin unter Zuhilfenahme eines synthetischen Zeolithes die Abscheidung des Ammoniaks aus dem Harn. Die Methode zeichnete sich vor allem durch die Schnelligkeit der Ausführung aus.

Die Fähigkeit des Permutits, die im Wasser vorhandenen Erdalkaligegen Alkalimetalle auszutauschen, benützte im Jahre 1927 *A. Bahrdt*[3] in seiner Arbeit über eine volumetrische Bestimmungsmethode der Schwefelsäure im Trink- und Gebrauchswasser. Die Brauchbarkeit dieser raschen Bestimmungsmethode der Schwefelsäure in Wässern wurde von *M. Kehren* und *H. Stommel*[4] bestätigt und selbst für wissenschaftliche Untersuchungen nutzbar gemacht.

---

[1] Herrn Prof. Dr. *K. Freudenberg* bin ich für wertvolle Anregungen dankbar.

[2] *O. Folin* und *R. D. Bell*, J. biol. Chemistry **29**, 329 (1917); vgl. *A. Kolb*, Chemiker-Zeitung **48**, 557 (1924).

[3] *A. Bahrdt*, Z. analyt. Chem. **70**, 109 (1927).

[4] *M. Kehren* und *H. Stommel*, Chemiker-Ztg. **51**, 913 (1927).

Die Verwendbarkeit der Permutite, also von anorganischen Austauschern, für analytische Zwecke ist jedoch eine beschränkte, da ihre Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Basen zu gering ist. Bezüglich der Säuren- und Basenbeständigkeit konnte mit der Entdeckung und Entwicklung der in gewissen Kunstharzen erstandenen neuen Austauschkörper ein entscheidender Fortschritt erzielt werden.

O. Samuelson[1] konnte an Hand von mehreren Beispielen die Verwendbarkeit solcher organischer, synthetischer Basenaustauscher zeigen. Das Prinzip der Methode besteht darin, daß die Kationen einer Lösung durch Filtration über eine entsprechende Menge eines Austauschers gegen äquivalente Mengen von Wasserstoff- oder Natrium-Ionen ausgetauscht werden können. Im ersten Fall befinden sich die Anionen im durchlaufenden Filtrat und können in ihrer Gesamtheit durch eine einfache Titration bestimmt werden, während die Kationen an den Austauscher treten. Durch eine Säurebehandlung des Austauschers können in der daraus erhaltenen Lösung die Kationen quantitativ ermittelt werden. Im zweiten Fall werden die Metallionen durch Natrium ersetzt, so daß sich im Filtrat die Natriumsalze der Säuren befinden und die Lösung daher neutral reagiert.

Die Einfachheit sowie die schnelle Ausführbarkeit dieser Reaktionen eröffnen den organischen synthetischen Austauschern in der analytischen Chemie zweifellos noch vielerlei Aussichten. Ihre weitere Entwicklung verdient daher das größte Interesse des Analytikers.

Aber auch für mikrochemische Probleme ergeben sich aus den günstigen Eigenschaften der Austauschreaktionen so manche Möglichkeiten für ihre Anwendung und Auswertung.

Bei der Inangriffnahme eines mikroanalytischen Problems wäre die Benützung eines organischen Basenaustauschers wünschenswert gewesen. Die nachfolgend mitgeteilten Versuche dienten zur Erreichung dieses Zweckes und sollten gleichzeitig ein vorläufiges Bild übermitteln, in wie weit sich die Austauscher auf mikrochemischem Gebiet quantitativ auswerten lassen. Weitere Versuche sind noch im Gange.

Die Ausführung der Versuche.

Die von der Farbenfabrik Wolfen der I. G. Farbenindustrie A. G.[2] entwickelten Kunstharzaustauscher bildeten die Grundlage meiner Versuche. Da es hierbei zunächst auf den Austausch von Kationen gegen Wasserstoff-Ionen ankam, wurde als Austauscher das

[1] *O. Samuelson*, Z. analyt. Chem. **116**, 328 (1939); Svensk kem. Tidskr. **51**, 195 (1939).

[2] *R. Grießbach*, Angew. Chem. **52**, 216 (1939); *A. Richter*, Angew. Chem. **52**, 679 (1939).

mit dem Namen „Wofatit — K" bezeichnete Kernsulfosäureharz verwendet.

Vor seiner Benützung wird das Harz zur Quellung über Nacht in Wasser stehen gelassen. Daran schließt sich eine Behandlung mit einer 7%igen Chlorwasserstoffsäure, die man unter Rühren ungefähr eine halbe Stunde lang einwirken läßt. Der Austauscher wird dann mit destilliertem Wasser bis zur Salzsäurefreiheit gewaschen. Da das Aus-

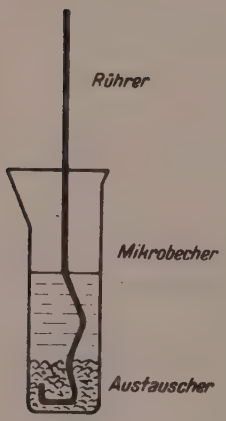


Abb. 1.

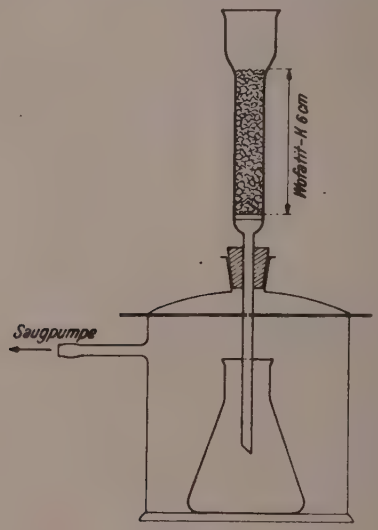


Abb. 2.

waschen der Säure eine längere Zeit in Anspruch nimmt, ist es vorteilhaft, sich eine größere Menge des Austauschers zu bereiten. Diesem säurefrei gewaschenen Vorrat entnimmt man für den täglichen Bedarf einen kleineren Anteil, den man nochmals in einer Glassinternutsche gründlich auswäscht und absaugt. Man prüft schließlich die Reaktion des Waschwassers mit Methylrot und verwendet den Austauscher erst dann zur Analyse, wenn nicht die geringste Spur einer sauren Reaktion nachgewiesen werden kann.

Zu den Versuchen wurden einfache Salze verwendet. Nach ihrer Auflösung in Wasser wurden sie mit dem wasserstoffionengesättigten Basenaustauscher behandelt und die in der Lösung befindlichen Anionen mit $^1/_{100}$ n-Natronlauge titriert. Die Titerstellung der Natronlauge erfolgte mit Kaliumbijodat unter Anwendung von Methylrot als Indikator.

Die Ausführung der Umsetzung sowie die hierzu nötige Versuchsanordnung ist höchst einfach.

Die Substanz wird im Wägeröhrchen eingewogen und in einen mit Schnabel versehenen Mikrobecher übergeführt. Nach Zugabe von 2 bis 3 ccm Wasser wird gerade soviel Wofatit — K zugesetzt, daß dessen Volumen etwa $^1/_4$ bis $^1/_3$ des Flüssigkeitsvolumens einnimmt. Die Lösung wird dann mit einem entsprechend dimensionierten Rührer gerührt (s. Abb. 1).

Nach dem Rühren wird die Lösung über eine Schicht von Wofatit — K filtriert. Diese Filterschicht befindet sich in einem umgeformten Filterröhrchen mit leicht durchlässigem, eingeschmolzenem Glasfrittefilter. Die Lösung läuft in ein 100 ccm fassendes Erlenmeyerkölbchen aus Quarz ab. Das Quarzkölbchen wird vorher mit destilliertem Wasser ausgekocht und ausgespült. Zum Auswaschen des Filterbechers und der Filterschicht benötigt man eine Wassermenge von insgesamt 10 bis 15 ccm, die man in Anteilen zu je 1 ccm in Anwendung bringt. Das Waschwasser der beiden letzten Spülungen wird abgesaugt, während es vorher ohne Saugwirkung von selbst ablaufen soll. Die Filtriervorrichtung ist in Abb. 2 dargestellt.

Nach beendigtem Auswaschen wird der Inhalt des Quarzkölbchens mit $^1/_{100}$ n-Natronlauge titriert. Als Indikator wurde Methylrot verwendet. Dessen Dosierung erfolgt mit Hilfe eines Glasfadens, von dessen Spitze man die Indikatorlösung durch oberflächliches Berühren in die zu titrierende Flüssigkeit überträgt. Man fügt dann $^1/_{100}$ n-Natronlauge bis in die Nähe des Umschlagpunktes zu, läßt 5 Sekunden unter Umschwenken aufkochen und titriert in der Hitze zu Ende. Der Endpunkt der Titration ist am Farbenumschlag von rot über orangegelb in kanariengelb deutlich erkennbar.

Die Filterschicht im Filterröhrchen ist sehr lange verwendbar, da hier nur der restliche Austausch der Kationen erfolgt, während der Hauptumsatz im Mikrobecher vor sich geht. Man braucht daher die Filterschicht erst nach ungefähr 20 bis 30 Analysen erneuern, wobei sie aber noch lange nicht in ihrer Wirksamkeit erschöpft ist. Vor Beginn einer Analysenserie wird das Filter gründlich mit Wasser durchgewaschen und abgesaugt. Das Filterröhrchen selbst sowie die Mikrobecher werden vor ihrem Gebrauch mit warmer Chromschwefelsäure behandelt und mit destilliertem Wasser gut ausgewaschen.

Auf die hier angegebene Weise wurden die in nachfolgender Tabelle angeführten Salze analysiert. Bei Chloriden und Nitraten ergab sich als maximale Rührdauer 25 Minuten, während bei Sulfaten 35 Minuten lang gerührt werden mußte.

Die erzielten Ergebnisse ermutigen zu weiteren Versuchen, die sowohl in quantitativer als auch in qualitativer Richtung fortgesetzt werden.

Im Hinblick auf die bereits vorliegende Auswahl von Austauschern dürften sicherlich eine Reihe nutzbringender Effekte zu erwarten sein.

Beleganalysen.

Substanz	Einwaage in mg	Verbrauch an 1/100 n-NaOH in ccm	Gefunden in %	Berechnet in %
Kaliumchlorid	4,970	6,67	47,58 Cl	47,56 Cl
„	5,095	6,84	47,60	47,56
„	4,892	6,57	47,62	47,56
Natriumchlorid	4,120	$7,05_5$	60,72 Cl	60,66 Cl
„	3,956	6,77	60,68	60,66
„	3,943	6,74	60,61	60,66
„	3,965	6,75	60,36	60,66
Kaliumsulfat	5,320	6,10	55,07 SO_4	55,13 SO_4
„	4,668	$5,35_5$	55,10	55,13
„	5,557	$6,36_5$	55,01	55,13
Kaliumnitrat	6,592	$6,51_5$	61,28 NO_3	61,33 NO_3
„	6,078	6,04	61,62	61,33
„	5,540	$5,46_5$	61,17	61,33
„	5,806	$5,74_5$	61,37	61,33
*Mohr*sches Salz	6,236	$6,36_5$	49,02 SO_4	48,99 SO_4
„	6,048	$6,16_5$	48,96	48,99
„	5,948	$6,06_5$	48,97	48,99
„	6,282	6,41	49,02	48,99
Zinksulfat	7,417	5,14	33,28 SO_4	33,41 SO_4
„	7,258	5,04	33,35	33,41
„	7,088	4,90	33,20	33,41
„	7,518	5,21	33,29	33,41
Nickelsulfat	7,159	$5,48_5$	36,80 SO_4	36,81 SO_4
„	7,234	$5,53_5$	36,75	36,81
„	7,174	$5,48_5$	36,71	36,81
„	7,040	$5,38_5$	36,74	36,81
„	7,093	$5,42_5$	36,73	36,81
Magnesiumsulfat	7,217	$5,87_5$	39,10 SO_4	38,97 SO_4
„	7,162	$5,83_5$	39,13	38,97
„	7,160	$5,81_5$	39,01	38,97
„	7,220	$5,86_5$	39,02	38,97
Kupfersulfat	7,455	$5,94_5$	38,30	38,47 SO_4

Zusammenfassung.

Unter Anwendung des von der Farbenfabrik Wolfen der I. G. Farbenindustrie A. G. entwickelten Kunstharzaustauschers „Wofatit — K" wurde in einigen Salzlösungen ein Austausch der Kationen gegen Wasserstoff-Ionen durchgeführt. Die dabei erhaltenen Säurelösungen wurden durch Titration mit $^1/_{100}$ n-Natronlauge quantitativ bestimmt.

Buchbesprechungen.

Die Methoden der Fermentforschung, herausgeg. v. *Eugen Bamann* (Tübingen) und *Karl Myrbäck* (Stockholm). Lieferung 1. Mit 2 Abb, IX, 172 S. Leipzig: G. Thieme. 1940. RM 18,—.

Die in gewaltigem Aufbau begriffene Enzymchemie ist in erster Linie von der Entwicklung einer geeigneten Methodik abhängig. Es ist daher sehr zu begrüßen, daß das vorliegende Standardwerk eine systematische Darstellung der enzymatischen Arbeitsmethoden bringt, und zwar nicht nur allein für die wissenschaftlichen Forschungsstätten der Chemiker und Botaniker, sondern auch für die angewandten Gebiete der Lebensmitteltechnik und der Medizin. Die Zusammenfassung der Literatur in einer geschlossenen Bibliographie mit über 6000 Zitaten wird einen vorzüglichen Überblick über das gesamte einschlägige Schrifttum geben, der freilich für die Benutzer mit dem Zuwarten bis zum Abschluß des Werkes erkauft ist.

In der Einleitung behandeln die Herausgeber den Enzymbegriff, den chemischen Bau, die Namensgebung und das System der Enzyme; besonders eindringlich wird auf die Proteinnatur der Enzyme hingewiesen. Die gegebene Darstellung der „geformten Fermente" entspricht jedoch nicht ganz den Tatsachen. Mit diesem Ausdruck wurden nicht bloß in den Zellen wirksame Agenzien, sondern vielmehr die Mikroben selbst bezeichnet, wie dies auch heute noch in der französischen Sprache der Fall ist, in der z. B. ferment lactique nicht ein Enzym, sondern die Milchsäurebakterien bedeutet. Aus diesem Grunde empfiehlt sich die Anwendung des Wortes „Ferment" in der Bedeutung „Enzym" nicht.

Der I. (allgemeine) Hauptteil gliedert sich in zwei Abteilungen, von denen die eine den Substraten, die andere den Enzymen gewidmet ist. Die erstere bringt im 1. Teil eine eingehende Besprechung der Substrate und Reaktionsprodukte, und zwar zunächst jener der esterspaltenden Enzyme. Es behandeln *Bamann* die synthetischen Substrate, *K. H. Bauer* (Leipzig) die natürlichen Glyceride, *R. Ammon* (Königsberg) das Acetylcholin, *O. Th. Schmidt* (Heidelberg) die Substrate der Tannase, *H. Fischer* (München) das Chlorophyll, *E. Hackenthal* und *M. Kobel* (Berlin) die einfachen Phosphorsäure- und Schwefelsäureester, *Th. Posternak* (Genf) die Inositphosphorsäure sowie *S. Belfanti*, *A. Ercoli* und *M. Francioli* (Mailand) die Phosphatide und deren Spaltprodukte.

Der 2. Abschnitt des 1. Teiles ist den biologisch wichtigen Kohlenhydraten und Glykosiden gewidmet, und zwar werden die Zucker von *E. L. Hirst* und *S. Peat* (Birmingham), die natürlichen Heteroside von *J. Rabaté* (Paris), die synthetischen Glykoside von *H. Elsner* (Berlin) und die Thioglykoside von *F. Wrede* (Berlin) behandelt. *A. Janke*-Wien.

Die Methoden der Fermentforschung, herausgeg. v. *E. Bamann* (Tübingen) und *K. Myrbäck* (Stockholm). Lieferung 2. Mit 6 Abb., S. 173—476. Leipzig: G. Thieme. 1940. RM 30,40.

In Fortführung des 2. Abschnittes über die Kohlenhydrate behandeln *A. Purr* (Prag) die Stärke- und Glykogenpräparate sowie die Stärkeabbauprodukte, *H. Elsner* (Berlin) das Galaktogen, der gleiche Forscher in Gemeinschaft mit *J. Gaede* (Berlin) die Fruktane und das Chitin, *E. L. Hirst* (Bristol) und *S. Peat* (Birmingham) die Glukane und Zytane sowie die Ascorbinsäure, *H. Bock* (Karlsruhe) die Polyuronide, *T. Soda* (Tokyo) die Chontroitinschwefelsäure, *H. K. Barrenscheen* und *J. Pany* (Wien) die P-freien biologisch wichtigen Derivate der Zucker und ihrer Abbauprodukte und endlich *R. Robison* und *M. G. Macfarlane* (London) die P-haltigen Verbindungen der gleichen Stoffgruppen.

Der 3. Abschnitt bringt die Besprechung der Nukleinsäuren und ihrer Spaltprodukte durch *W. Klein* (Freiburg i. Br.). Der folgende ist den Eiweißstoffen und deren Abbauprodukten gewidmet, über deren genuine Vertreter uns *A. Schäffner* (Prag) unterrichtet, während *E. Abderhalden* (Halle a. S.) die Polypeptid-Synthesen für enzymatische Untersuchungen und *F. Leuthardt* (Zürich) die Darstellung von Arginin, Histidin, Tyramin und Histamin behandelt. Der 5. Abschnitt bringt alles für die Biochemie Wissenswerte über die Amide von *B. Trolle* (Kopenhagen) und der 6. Abschnitt eine Zusammenstellung der Wasserstoff-Akzeptoren von *C. G. Holmberg* (Lund). Hieran schließt ein (7.) Abschnitt über Thiole und Disulfide von *Th. Bersin* (Marbur) und dann folgt im letzten (8.) Abschnitt eine wertvolle Abhandlung über Mehrstoffe (Symplexe) von *St. J. v. Przylecki* (Warschau).

Die Mehrzahl der Beiträge ist entsprechend den Namen ihrer Verfasser in sachlicher Hinsicht mustergültig. *A. Janke*-Wien.

Die Methoden der Fermentforschung, herausgeg. v. *E. Bamann* (Tübingen) und *K. Myrbäck* (Stockholm). Lieferung 3. Mit 249 Abb., S. 477—868. Leipzig: G. Thieme. 1940. RM 39,20.

Der 2. Teil der 1. Abteilung behandelt neuere Untersuchungsmethoden im Dienste der Substratforschung, und zwar umfaßt er Beiträge über die Verwendung von Enzymen zur Konstitutionsaufklärung höhermolekularer Verbindungen von *K. Felix* (Frankfurt a. M.), über röntgenologische Untersuchungen von Naturstoffen im allgemeinen und von Proteinen im besonderen von *W. T. Astbury* (Leeds) sowie über jene hochpolymerer Kohlenhydrate von *J. C. Derksen* (Eindhoven), über die Bestimmung von Absorptionsspektren, Ramanspektren und Fluorescenz von *G. Kortüm* und *M. Kortüm-Seiler* (Tübingen), über Polarographie von *R. Brdicka* (Prag), über magnetische Untersuchungen von *E. Müller* (Jena), über spezifische Viskosität von *R. Mohr* (Freiburg), über die Untersuchung des Molekularzustandes in Lösung mittels Ultrazentrifuge und Diffusion von *O. Lamm* (Uppsala), über dielektrische Messungen an Eiweißstoffen von *S. Arrhenius* (Uppsala), über die Molekulargewichtsbestimmung auf kryoskopischem Wege von *D. Krüger* (Berlin) und über jene mittels Osmose von *G. V. Schulz* (Freiburg i. Br.) sowie schließlich über die Schmelzpunkt-Mikrobestimmung und Sublimationsverfahren von *L. Kofler* (Innsbruck).

In der 2. Abteilung des I. Hauptteils werden wir mit den allgemeinen Untersuchungsmethoden der Enzyme vertraut gemacht, und zwar im 1. Teil mit jenen, die der Verfolgung der Katalyse dienen. So unterrichtet uns

E. Brunius (Stockholm) über die Auswertung der Versuchsergebnisse durch Nomographie, *M. Steiner* (Göttingen) über die Herstellung und Prüfung der geeigneten Reaktionsbedingungen, *J. Lehmann* (Göteborg) über das Redoxpotential und *W. Franke* über die Berechnung der freien Energie biochemisch wichtiger Reaktionen.

Der Umstand, daß in manchen Beiträgen auch Mikroverfahren beschrieben sind, macht diese für die Leser unserer Zeitschrift besonders wertvoll.

A. Janke-Wien.

J. Ferényi: **Die Filtration mit aktivierten Kieselguren.** Mit 21 Abb. und 29 Tab. 120 S. (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von *R. Pummerer*, Neue Folge, Heft 46.) Stuttgart: F. Enke. 1941. RM 9,40.

Bei der Wichtigkeit, die der Filtration, besonders der Trennung feinschlammiger Stoffe, in der chemischen Technologie zukommt, ist es sehr zu begrüßen, wenn diesem Arbeitsvorgang eine neue Schrift gewidmet wird. Dies ist um so mehr zu betonen, als die Problematik dieses Arbeitsvorganges zum Unterschiede von anderen Teilen der Technologie wissenschaftlich nur teilweise und apparativ noch wenig befriedigend gelöst ist. Dies gilt sowohl für die technische als auch für die wirtschaftliche Seite des Problems.

Der Verfasser hat diesen Zweig der Filtration zunächst ganz allgemein und systematisch behandelt und sehr geschickt dargestellt. Gerade über die Verwendung von Filterhilfsstoffen lag bisher noch keine Zusammenfassung vor. Dabei wurde auch die verschiedenartige Beurteilung, die der Kieselgur von den verschiedenen Fachleuten zuteil wurde, eindeutig klargestellt.

Daraus ergibt sich, daß dem Buche in jeder Hinsicht große Bedeutung zukommt und daß es sich immer dort als nützlich erweisen wird, wo schwierige Filtrationsfragen zu behandeln sind. Durch die einleitende allgemeine Behandlung der Filtration wird es unter Umständen auch für die Lösung von Fragen, die außerhalb des Programms dieses Buches liegen, anregend wirken können.

H. Hiller-Wien.

F. Gstirner: **Chemisch-Physikalische Vitaminbestimmungsmethoden für das chemische, physiologische und klinische Laboratorium.** 2., umgearbeitete und erweiterte Auflage. Mit 56 Abb. und 52 Tab. XII und 226 S. Stuttgart: F. Enke. 1940. RM 15,—; geb. RM 16,60.

Die große Bedeutung der Vitamine für den gesunden Ablauf des Lebens hat es mit sich gebracht, daß der wissenschaftlichen Forschung auf diesem Arbeitsgebiet bald vielseitige praktische Nutzanwendung folgte, die sich teilweise bis zu technischer Auswertung steigerte.

Während sich in der Forschungsperiode überwiegend die biologischen Bestimmungsmethoden bewährten, ist es klar, daß für laufende Kontrolluntersuchungen und überhaupt zum allgemeinen Gebrauch diese zu kostspielig und zeitraubend sind. Es ist daher verständlich, daß man sich in diesem Zeitpunkt trotz der Verläßlichkeit der biologischen Untersuchungsweise tunlichst von ihr abwandte und nach einfacheren und möglichst sicheren chemischen und physikalischen Standardisierungsverfahren suchte.

Ein namhafter Teil der Schwierigkeiten dieser Umstellung liegt darin, mit chemischen und physikalischen Verfahren jenen hohen Grad von Spezifität auf oft feinste organische Strukturunterschiede zu erreichen, den deren biologische Bedeutung erfordert.

In dem vorliegenden Buche wird also ein Gebiet behandelt, auf dem in kurzer Zeit vielfältige Erfahrung gesammelt wurde, ohne daß man anderseits schon von einem befriedigenden Abschluß sprechen könnte. Der besondere Wert der Zusammenstellung des Autors liegt in dem erfolgreichen Bemühen, aus der vielseitigen und zerstreuten Literatur den Bestand der meist bewährten und verbreiteten Untersuchungsverfahren im allgemeinen und für besondere Zwecke übersichtlich gebracht zu haben. Daß eine solche Auslese, wie vorauszusehen war, einem vielseitigen praktischen Bedarf tatsächlich entspricht, dafür ist die weite Verbreitung der ersten Auflage und die baldige Notwendigkeit der Neuauflage ein guter Beweis. Es ist zu begrüßen, daß dabei die Möglichkeit wahrgenommen worden ist, durch Neuaufnahmen ebensosehr wie durch Kürzungen das Werk auf dem neuesten Stand zu halten, was auch für die Zukunft empfohlen sein soll. Die voraussichtliche Weiterentwicklung des behandelten Stoffgebietes wie das noch weiter wachsende Interesse der Fachkreise werden gewiß bald wieder die Möglichkeit hierfür schaffen.

Im einzelnen werden Bestimmungsmethoden für die Vitamine A (A_1, A_2 und β-Karotin), B_1, B_2, C, D, E, Karotin, Nicotinsäure und Nicotinsäureamid angegeben und dabei die so mannigfachen chemischen und physikalischen Verfahren mit gleichbleibender Ausführlichkeit und Klarheit beschrieben, so daß sich ein gutes Handbuch für die praktische Verwendung ergibt. Die Kenntnis der chemischen und biologischen Grundtatsachen wird dabei vorausgesetzt.

Entsprechend den in Betracht kommenden Absolutmengen an Wirkstoffen handelt es sich fast ausschließlich um Methoden, die man nach allgemeinem chemischem Sprachgebrauch als Mikromethoden bezeichnen kann. Darunter finden sich noch einzelne Verfahren, die selbst auf diesem Arbeitsgebiet den speziellen Titel von Mikromethoden rechtfertigen, wie z. B. diejenige zur Bestimmung des Ascorbinsäuregehaltes in nur 1 ccm Blut.

R. Dworzak-Wien.

W. Hückel: **Theoretische Grundlagen der organischen Chemie.** Dritte Auflage. I. Band: Mit 26 Abb., XII, 616 S. Leipzig: Akad. Verlagsgesellschaft Becker u. Erler K. G., 1940. RM 20,—, geb. RM 21,80. II. Band: Mit 56 Abb., XV, 614 S. 1941. RM 20,—, geb. RM 21,80.

Nachdem die bald nach der ersten Auflage des bekannten Werkes notwendig gewordene zweite Auflage keine wesentlichen Änderungen oder Erweiterungen enthielt, erscheint nach längerer Pause die große Auseinandersetzung *Walter Hückels* mit den Grundlagen der organischen Chemie nun in dritter Auflage als weitgehend und bis in die Feinheiten neu durchgearbeitetes, allseitig bereichertes Ganzes. Die nach allen Seiten hin verfolgte Verwurzelung des Gedankengutes der theoretischen organischen Chemie sichert diesem Werk seine besondere Stellung als maßgebendes Dokument dieses gewaltigen Großteils der gesamten theoretischen Chemie, insbesondere gegenüber Monographien über einzelne Teilgebiete, so notwendig und lehrreich diese letzteren für sich auch sein mögen. Was dieses Werk als Ganzes auszeichnet und was in der neuen Form, teilweise in der Einschiebung ganz neuer Abschnitte, teilweise in der Neufassung längerer Gebiete, teilweise schließlich in vielen kleineren, äußerlich oft kaum merklichen Änderungen, noch stärker hervortritt als früher, ist gerade das Brückenschlagen zwischen Gebieten, deren Zusammenhänge zwar grundsätzlich leicht zu postulieren, aber quantitativ schwer zu begründen sind.

Dem ganz bewußt von der klassischen Strukturtheorie ausgehenden Auf-

bau des Gesamtwerkes entsprechend, konnte die Gliederung des Werkes im wesentlichen beibehalten werden. So sind auch die Überschriften der vier Bücher gegenüber der ersten Auflage gleichgeblieben: System der organischen Chemie; Grenzen der in der organisch-chemischen Systematik gebräuchlichen Ausdrucksmittel; Konstitution und physikalische Eigenschaften; Konstitution und Reaktionsgeschwindigkeit.

Innerhalb dieses fest gespannten Rahmens, der dank seiner historischen und sachlichen Begründung weitere Dauer verspricht, sind nun in der neuen Form des Werkes folgende hauptsächliche Änderungen geschehen. Stärker ausgebaut wurden im ersten Band die Ausführungen über Molekülverbindungen, über Tautomerie, über die *Walden*sche Umkehrung; ganz neu geschrieben und eingeführt ist ein Abschnitt über den „Verlauf chemischer Reaktionen" mit einem fesselnden Überblick über Radikale als Zwischenstufen und über wichtige Typen von Reaktionen. Im zweiten Bande sind erhebliche Veränderungen eingetreten; am bemerkenswertesten ist die Einfügung mehrerer neuer Kapitel, darunter des 17. Kapitels über „Die chemische Bindung", das insbesondere die Mesomerie eingehend behandelt. Stark ausgebaut ist auch das letzte Buch über Reaktionsgeschwindigkeit. — Für jeden Chemiker, der an der Entwicklung des Faches mitarbeitet, ist *Hückels* Werk eine wertvolle Fundgrube, zumal ausgezeichnete Sach- und Namensregister eine bequeme Ausbeute ermöglichen. Für den jüngeren Leser mag die oft dialektische Form der Darstellung das Eindringen nicht erleichtern, bzw. manche Illusionen, als ob die Anwendung theoretischer und physikalischer Gesichtspunkte alle Aufgaben und Probleme schon gelöst hätte, stören. Die ganze Haltung von *Hückels* Werk ist ein Vorbild für die kritische Darstellung eines Gebietes, in dem die gegenseitige Verkettung von experimenteller Arbeit und theoretischer Überlegung oder Berechnung noch in stärkstem Maße im Gange und erfolgversprechend ist. Sein klärender Einfluß ist aus der gegenwärtigen Chemie nicht mehr wegzudenken. *L. Ebert*-Wien.

F. Fuhrmann: **Elektrometrische p_H-Messung mit kleinen Lösungsmengen.** Mit 60 Abb. im Text. VI, 133 S. Wien: Springer. 1941. RM 8,70.

In den ersten Kapiteln des Buches wendet sich der Verfasser offenbar an den Studierenden, der sich mit den theoretischen und praktischen Grundlagen der Konzentrationsmessung der Wasserstoff-Ionen vertraut machen will. Was die theoretischen Grundlagen anlangt, so ist es wohl kaum möglich, auf dem eng begrenzten Raum von 32 Seiten dem Anfänger das Notwendigste zu vermitteln. Sofern ihm nicht eine eingehende Vorlesung das Gebiet verständlich macht, wird er wohl nach einem ausführlicheren Buche greifen müssen, deren es eine ganze Anzahl gibt. Der eigentliche Schwerpunkt des Buches liegt im Kapitel D, das über p_H-Messung in kleinen Flüssigkeitsmengen handelt und das auch dem Buch den Namen gegeben hat. Hier werden die verschiedenen Mikroelektroden (Wasserstoff-, Chinhydron-, Glas- und Metallelektroden) genau behandelt und ihre Anwendung ausführlich beschrieben. In diesem Abschnitt erweist sich das Buch für den Praktiker als willkommener, guter Behelf. *C. Mayr*-Wien.

G. Jander und *K. F. Jahr:* **Maßanalyse.** 2. Aufl. Sammlung Göschen, Bd. 221 und 1002. I. Band: Mit 18 Abb., 140 S.; II. Band: Mit 24 Abb., 139 S. Berlin: W. de Gruyter & Co. 1940. Geb. je RM 1,62.

Die beiden Bände der „Göschen-Sammlung" bringen auf engstem Raum eine überaus glückliche Auswahl aus Theorie und Praxis der Maßanalyse.

Nach einer einführenden Darstellung der Grundbegriffe werden die praktischen Grundlagen der Maßanalyse besprochen, wobei dem Anfänger auf dem Gebiete der Maßanalyse durch Beschreibung und Abbildung der einfachsten Geräte (Meßkolben, Bürette, Pipette) und praktische Anleitung zum Eichen sowie einige Bemerkungen über Reinigen und Trocknen der Glasgeräte alles erklärt wird, was ihm ein sinngemäßes Arbeiten ermöglicht. Nebstbei werden aber auch die für den Eichvorgang nötigen Korrekturformeln sowie die eben noch zulässigen maximalen Fehler erörtert. Anschließend wird der Begriff der empirischen Lösungen und Normallösungen sowie die Bereitung und Titerstellung der Maßflüssigkeiten behandelt. Auf diesen ersten allgemeinen Teil folgt als zweiter Teil eine Einführung in die klassischen Methoden der Maßanalyse, wobei jeweils ein kurzer theoretischer Überblick unter Berücksichtigung der modernen Anschauungen der physikalischen Chemie die Vorgänge in leicht verständlicher Form darlegt. Darnach werden an Hand der einzelnen Maßflüssigkeiten, deren Bereitung und Titerstellung ausführlich geschildert wird, Arbeitsvorschriften für zahlreiche einschlägige Titrationen gegeben. Auch die betreffenden Reaktionsgleichungen werden jeweils angegeben und erläutert. An Oxydations- und Reduktionsmethoden werden Bestimmungen mit Kaliumpermanganat-, Kaliumbichromat-, Kaliumbromat-, Jod- und Bromlösung beschrieben. Den Neutralisationsanalysen ist ein eigenes Kapitel über Indikatoren beigegeben, in dem Herstellung und Umschlagsbereich der gebräuchlichsten Farbindikatoren besprochen wird. An Hand von Formelbildern wird auch auf die *Ostwald*sche Theorie des Farbumschlages bzw. auf modernere, teilweise an diese Vorstellung anknüpfende Theorien eingegangen. Bei Besprechung der Fällungsanalysen werden ebenfalls die verschiedenen Endpunktbestimmungen erörtert. Als dritter Teil schließt sich eine Besprechung der elektrochemischen Methoden der Maßanalyse an, und zwar nach einer allgemeinen Einführung ein Abschnitt über Konduktometrie, der sowohl die Theorie der Leitfähigkeitstitration und die nötigen Vorrichtungen (Gefäße, Schaltungen, Meßmethoden) als auch diverse Anwendungsmöglichkeiten behandelt, und ein ebenso aufgebauter Abschnitt über Potentiometrie. Zahlreiche Abbildungen, Kurvenbilder und Formeln sowie die leichtverständliche Darstellung der Theorie und Praxis dieser modernen Arbeitsmethoden vermitteln auch dem Anfänger auf diesem Gebiet ein anschauliches Bild der elektrochemischen Vorgänge und deren praktischer Auswertung. Ein kurzer historischer Überblick über die Geschichte der Maßanalyse beschließt das kleine Werk, dem auch eine Atomgewichtstabelle beigefügt ist. In diesen beiden Bändchen ist es trotz des äußerst beschränkten Raumes gelungen, eine wissenschaftlich einwandfreie Einführung in das Arbeitsgebiet zu schaffen, die als Hilfsmittel für den Unterrichtsbetrieb wärmstens begrüßt werden kann. Nebst dem Inhalt wird ihm das besonders handliche Format gewiß in Unterrichts- und Betriebslaboratorien weite Verbreitung sichern.

E. Kroupa-Wien.

P. Karrer: **Lehrbuch der organischen Chemie.** 7. Aufl. Mit 6 Abb. im Text und auf einer Tafel. XXII und 1001 S. Leipzig: G. Thieme. 1941. RM 34,—; geb. RM 36,—.

Die siebente Auflage des Lehrbuches von *Paul Karrer* erweist die Beliebtheit dieses den Studenten der Chemie fast unentbehrlichen Lernbehelfes.

Die Neuauflage unterscheidet sich von der letzten nur durch die unwesentliche Umarbeitung einiger Kapitel.

Auch für bereits Vorgeschrittene, Lehrer und Fremde auf unserem organi-

schen Fachgebiet wird die richtige Auswahl des Stoffes und die sinngemäße Beschränkung auf das Wesentliche sowohl in den theoretischen wie in den beschreibenden Abschnitten des vorliegenden Lehrbuches immer eine rasche Information über ein Gebiet bei Arbeit und Unterricht ermöglichen.

G. Koller-Wien.

L. Kofler: **Mikroskopische Methoden zur Identifizierung organischer Substanzen.** Beiheft Nr. 36 zu der Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker A: „Angewandte Chemie". Mit 28 Abb. und 32 S. Berlin: Verlag Chemie. 1940. RM 3,20.

In dieser Schrift wird im I. Abschnitt die vor allem von dem Autor und seinen Mitarbeitern in den letzten Jahren weiterentwickelte Methodik der Schmelzpunktbestimmung unter dem Mikroskop ausführlich und zusammenfassend behandelt. Es wird die Apparatur beschrieben und die Herstellung der mikroskopischen Präparate und deren Verhalten beim Erhitzen geschildert.

Zur weiteren Charakterisierung einer Substanz bedient sich *Kofler* des Brechungsexponenten der Schmelze, der unter dem Mikroskop durch Verwendung verschieden brechender Glaspulver bestimmt wird. Der entsprechenden Methodik ist der II. Abschnitt gewidmet.

Im III. Abschnitt ist eine Reihe von Übungsbeispielen enthalten, die in ausgezeichneter Weise das Einarbeiten in die Methode der Bestimmung des Schmelzpunktes und des Brechungsexponenten erleichtern.

Der IV. Abschnitt enthält in Tabellenform für ungefähr 260 organische Stoffe neben den Schmelzpunkten und Brechungsexponenten auch noch andere beim Erhitzen einer Substanz unter dem Mikroskop feststellbare charakteristische Veränderungen, die zusammen unter Umständen eine rasche und eindeutige Identifizierung erlauben.

Der Referent verwendet schon seit Jahren bei seinen Arbeiten die mikroskopische Methode der Schmelzpunktbestimmung und kennt deren Überlegenheit gegen die gebräuchlichen Makromethoden. Jede neue Methode hat aber erfahrungsgemäß anfänglich einen gewissen Widerstand zu überwinden, der vor allem in einer mehr oder weniger berechtigten Scheu vor dem mit dem Einarbeiten verbundenen Zeitaufwand begründet ist. Dieser wird aber in dem speziellen Fall durch die vorliegende ausgezeichnete Schrift auf ein Minimum herabgesetzt.

Es wäre ihr die weiteste Verbreitung zu wünschen, damit in kürzester Zeit in jedem chemischen Laboratorium der Mikroschmelzpunktapparat zum Nutzen der Sache die weitgehendste Verwendung fände.

F. v. Wessely-Wien.

W. Langenbeck: **Lehrbuch der organischen Chemie.** 2. Aufl. Mit 5 Abb. XVI und 537 S. Dresden: Th. Steinkopff. 1940. Geb. RM 15,—.

Das neuerlich aufgelegte Lehrbuch von *Wolfgang Langenbeck* ist im Vergleich zu anderen Lehrbüchern kurz gefaßt. Besonders betont sind die katalytischen Methoden, die einen breiten Raum einnehmen, ein Umstand, der dem Buch eine eigene Note verleiht. Die Neuauflage berücksichtigt besonders die neuesten Fortschritte, so Nylonseide, Prontosil, das Krebsproblem, Virusproteine, Vitamin K, Krozin, Korikosteron, Gallenfarbstoffe, Chlorophyll, Adermin usw. Besonders begrüßenswert ist die Aufnahme von Literaturzitaten in das Buch, da es den Studierenden dadurch nahegelegt wird, die Originalarbeiten nachzuschlagen.

G. Koller-Wien.

E. Lehnartz: **Einführung in die Chemische Physiologie.** 4. Auflage. Mit 86 Abb. IX, 461 S. Berlin: Springer. 1940. RM 18,—; geb. RM 19,60.

Der Referent hat in „Mikrochimica Acta"[1] die im März 1937 erschienene erste Auflage der „Einführung in die chemische Physiologie" besprochen und damals den hohen Wert des Buches betont, den es unter anderem auch für den Chemiker besitzt. Daß im September 1940 bereits die vierte Auflage erforderlich war, ist der beste Beweis für die Richtigkeit der damals einstimmigen überaus günstigen Kritik.

Die rasche Aufeinanderfolge der beiden letzten Auflagen — die dritte erschien im November 1939 — hat es mit sich gebracht, daß die letzte nur unwesentliche Änderungen zu erfahren brauchte. Diese Tatsache fällt aber nicht ins Gewicht. Denn einerseits muß wegen des geringen zeitlichen Abstandes der beiden letzten Auflagen die Zahl der wichtigeren Ergebnisse gering sein, anderseits haben diese durch die Kriegsverhältnisse noch eine weitere starke Einschränkung erfahren. Man wird also in der neuen Auflage, die die Tradition der früheren fortsetzt, nichts unbedingt Wichtiges vermissen müssen.

F. v. Wessely-Wien.

Th. Leipert und *F. Matula*: **Lehrbuch der anorganischen Chemie für Mediziner.** Mit 16 Abb., X, 262 S. Wien: F. Deuticke. 1941. Kart. RM 6,20.

Obwohl eine Reihe von Einführungen und kurz gefaßten, vorzüglichen Lehrbüchern der anorganischen Chemie zur Verfügung stehen, war Referent, der als Lehrer der medizinischen Chemie ausschließlich die Studierenden der Medizin zu unterrichten hat, doch immer in Verlegenheit, wenn er den Medizinern ein ihren Bedürfnissen entsprechendes Hilfsbuch zum Studium der anorganischen Chemie empfehlen sollte; denn bisher war kein anorganisches Lehrbuch vorhanden, das die besonderen Bedürfnisse des Mediziners und seine Wissensgebiete entsprechend berücksichtigt hätte. Diese Lücke im Schrifttum wird durch das kurzgefaßte Lehrbuch der anorganischen Chemie für Mediziner ausgefüllt und man muß den beiden Autoren für die gute Lösung der nicht ganz leichten Aufgabe dankbar sein. Es ist ihnen gelungen, den umfangreichen Stoff in einem Ausmaße und in einer Form zu behandeln, wie ihn der Mediziner braucht und bei der Kürze der ihm für die Beschäftigung mit der Chemie zur Verfügung stehenden Zeit noch bewältigen kann.

In der Gliederung des Stoffes folgen die Autoren der im Unterricht bewährten Anordnung. Während Fragen der technischen Chemie nur gestreift und technische Darstellungen nur im Prinzip behandelt werden, wird bei Besprechung der einzelnen Elemente und deren Verbindungen in manchmal sogar ausführlicher Weise auf ihre biologische, medizinische und toxikologische Bedeutung und auf ihre Rolle im Organismus hingewiesen und dabei auch auf Fragen der Gewerbehygiene eingegangen. Dadurch lernt der Mediziner auch die Zusammenhänge der Chemie mit der Medizin kennen und dabei wird ihm klar, warum er auch anorganische Chemie studieren muß, die er sonst leicht als überflüssige Belastung empfindet. Zum Verständnis der physiologischen Chemie muß der Mediziner auch die Grundzüge der physikalischen Chemie beherrschen. Da er später wohl kaum Zeit findet, darüber eine Spezialvorlesung zu hören, ist es unerläßlich, daß die wichtigsten Fragen aus der physikalischen Chemie in den systematischen Lehrstoff der anorganischen Chemie eingeflochten werden. Auch in dieser Hinsicht befriedigt die Dar-

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **2**, 175 (1937).

stellung im neuen Lehrbuch, indem an geeigneten Stellen die wichtigsten Kapitel in kurzer, leichtverständlicher Form aufgenommen wurden.

Wenn auch die Darstellung nicht in allen Abschnitten gleich gut gelungen ist und noch manche Wünsche offen bleiben, wenn z. B. bei der Behandlung der Biologie der Elemente und ihrer medizinischen Verwendung medizinische Fachausdrücke gebraucht werden, die der Mediziner des vorklinischen Studiums nicht verstehen kann, so wird dadurch der Wert des Buches zum Studium der anorganischen Chemie für den Mediziner in keiner Weise geschmälert. Es ist ein notwendiges Hilfsbuch für den Medizinstudenten.

H. Lieb-Graz.

H. Sirk: **Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker.** Eine Einführung in die Anwendungen der höheren Mathematik. Mit 126 Abb. und 1 Ausschlagtafel. XII, 268 S. Dresden: Th. Steinkopff. 1941. RM 12,—.

Der Titel des Buches deckt eigentlich nicht so richtig seinen Inhalt. Es bringt im wesentlichen nur eine Einführung in die Analysis, also Differentialrechnung, Integralrechnung und Differentialgleichungen. Ein etwas knapp bemessener Anhang ist der Algebra und Geometrie gewidmet. Was mancher suchen wird, z. B. eine elegante und leicht faßbare Erläuterung des logarithmischen Rechenschiebers, der Fehlerrechnung, Rechenhilfen für numerisches Rechnen u. dgl. bietet das Buch nicht, dafür aber ebnet es in vorzüglicher Weise das Verständnis für die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften überhaupt. Der Verfasser erreicht dies, indem er zahlreiche, sorgfältig ausgewählte Beispiele aus Physik und Chemie in die didaktisch wohlabgewogene Darstellung einflicht. So vermittelt denn das Buch neben einem soliden mathematischen Wissen, das auf den Umfang zugeschnitten ist, der insbesondere auch für Chemiker angemessen ist, auch einen Überblick über den theoretischen Teil der exakten Naturwissenschaften. Das Vorwort empfiehlt das Buch besonders dem Anfänger, also den Studierenden der ersten Semester. Ich bin aber überzeugt, daß auch mancher fertig ausgebildete Chemiker und Physiker das Werk mit großem Nutzen lesen wird.

J. Schintlmeister-Wien.

Die Ultrazentrifuge, Theorie, Konstruktion und Ergebnisse. (Handbuch der Kolloidwissenschaft in Einzeldarstellungen, Bd. VII.) Von Prof. Dr. *Th. Svedberg* und Dr. *K. O. Pedersen*. Mit 154 Abb. und zahlreichen Tabellen. XII und 433 S. Dresden: Th. Steinkopff. 1940. RM 35,—, geb. RM 37,—.

Die vorliegende Monographie behandelt in übersichtlicher und grundlegender Art den derzeitigen Stand der Kenntnisse über die Ultrazentrifuge.

Die Darstellung ist in vier Teile gegliedert. Im ersten wird die Theorie der Sedimentation, zunächst in elementarer Fassung von *Th. Svedberg*, und anschließend die ausführliche Theorie von *K. O. Pedersen* (Sedimentationsgeschwindigkeit und Sedimentationsgleichgewicht) besprochen. Der zweite Teil befaßt sich mit der Konstruktion und Handhabung der verschiedenen Arten von Ultrazentrifugen, einschließlich der durch Luft angetriebenen. In diesem Teil werden einleitend von *Th. Svedberg* die Grundlagen der Konstruktion und Messung beschrieben; die weiteren Einzelheiten der Konstruktion: Ultrazentrifuge für niedrige Geschwindigkeiten mit Zahnradantrieb, mit direktem Motorantrieb, Schnellauf-Ultrazentrifugen mit Öl-

turbinenantrieb und Hochgeschwindigkeits-Ultrazentrifugen mit Luftturbinenantrieb und allen Einzelheiten, sind von *Svedbergs* Mitarbeitern *Boestad, Pedersen, Bauer* und *Pickels* verfaßt. Der dritte Teil, geschrieben von *Pedersen* und *Kraemer*, umfaßt die Meß- und Rechenverfahren mit allen Einzelheiten, welche für die Auswertung und quantitative Erfassung des Sedimentationsvorganges erforderlich sind. Der letzte Teil enthält eine Übersicht über die mit der *Svedbergs*chen Ultrazentrifuge erhaltenen Ergebnisse, wobei in Proteine, bearbeitet von *Pedersen*, und organische Kolloide mit Ausnahme der Proteine, bearbeitet von *Kraemer, Nichols, Signer* und *Pedersen*, unterteilt wurde.

Das Buch, das für die Kolloidwissenschaft als Standardwerk zu bezeichnen ist, weist eine ausführliche und klare Darstellung auf und ist für jeden unentbehrlich, der mit einer Ultrazentrifuge zu arbeiten hat. Es trägt infolge der geschlossenen Darstellung der einzelnen Kapitel den Charakter eines Handbuches, in dem das Studium einzelner Kapitel möglich ist.

Die Ausstattung mit Zeichnungen und Abbildungen ist reichlich und der Schrifttumsnachweis sehr vollständig.

Als Handbuch und Lehrbuch zugleich ist dieses Werk bestens zu empfehlen.

M. Nießner-Wien.

P. Walden: **Geschichte der organischen Chemie seit 1880.** 2. Band zu *C. Graebe*, Geschichte der organischen Chemie. XIV, 946 S. Berlin: Springer. 1941. RM 63,—; geb. RM 69,60.

Graebes Geschichte der organischen Chemie (J. Springer, Berlin 1920), die den Zeitraum bis etwa 1880 umfaßt, erhält mit *Waldens* Werk ihre Fortsetzung, die bis in die jüngste Zeit, etwa 1940, reicht. Dieses ist aber nicht bloß eine systematische Fortsetzung, die bei der Fülle des Materials auch gar nicht leicht vorstellbar wäre, sondern ist weit über seinen Titel hinausgewachsen. Man kann es als eines der reizvollsten Lehrbücher der organischen Chemie für Leser mit gewissen Vorkenntnissen ansprechen, als Lehrbuch, das nicht nur die Ergebnisse der Forschung, sondern auch die allmähliche Entwicklung der Erkenntnisse wiedergibt.

Die eigenartige Gliederung des Werkes wird am besten durch die Titel der wichtigsten Abschnitte wie: Physikalische Chemie und organische Chemie, Hilfsstoffe der organischen Synthese, Zur chemischen Typologie der organischen Verbindungen, Chemische Erforschung der organischen Naturstoffe und Künstliche Farbstoffe, Naturstoffe und Chemotherapeutika, wiedergegeben, wobei die stereochemischen Probleme und die Konstitutionsermittlung der Naturprodukte begreiflicherweise den größten Raum einnehmen. Besonders wertvoll erscheinen die zahlreichen Literaturhinweise, die ein unmittelbares Aufsuchen der Originalarbeiten gestatten.

Der Verlag hat das Buch in würdiger Weise ausgestattet.

G. Lock-Wien.

Günther Briegleb: **Atome und Ionen.** (Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, herausgegeben von *A. Eucken* und *K. L. Wolf*, Bd. 2, Abschn. I A.) Mit 150 Fig. i. Text, 404 S. Leipzig: Akad. Verlagsgesellschaft Becker u. Erler K. G., 1940. RM 38,50.

Inhaltsübersicht: I. *Der Element- und Atombegriff und allgemeine Eigenschaften der Atome.* Nach einer kurzen Darstellung der historischen Entwicklung des Element- und Atombegriffes folgen eine ausführliche Beschrei-

bung der Tatsachen der Isotopie und der Hauptpunkte der massenspektroskopischen Methoden und der Isotropentrennung, experimentelle Methoden zur Bestimmung der *Loschmidt*schen Zahl, Bestimmung und Gesetzmäßigkeiten der Atom- und Ionenradien. II. *Die Elementarteilchen.* Der erste Abschnitt befaßt sich mit dem Dualismus Welle und Korpuskel und enthält ferner die experimentellen Methoden zur Bestimmung des *Planck*schen Wirkungsquantums. Der weitere Inhalt sei durch die folgenden Schlagworte gekennzeichnet: Theorie von *L. de Broglie*, die Ungenauigkeitsrelation von *Heisenberg*, experimentelle Ergebnisse betreffend die Beugung von Korpuskularstrahlen, allgemeine Methoden zum Nachweis von Korpuskeln (Szintillationsmethode, photographischer Nachweis, Ionisationskammer, Zählrohr, Spitzenzähler, *Wilson*sche Nebelkammer), weiters Darstellung der Eigenschaften von Elektron (ausführliche Besprechung der Messung von Masse und Ladung), Positron, Proton, Neutron und Mesotron. III. *Der Atomkern.* Dieses Kapitel enthält die wesentlichen Tatsachen, die bei der Streuung von Korpuskularstrahlen an Atomkernen gefunden wurden und auch eine knappe Darstellung der klassischen und wellenmechanischen Streutheorie (Bestimmung der Kernradien). Es folgen Abschnitte über die empirischen Regeln für stabile Kerne, sowie über Massendefekt, Bindungsenergien und Systematik der stabilen Kerne, Kernmomente, Kernkräfte und Kernmodelle, radioaktiver Zerfall, Kernspektren, einiges über künstliche Kernumwandlungen. IV. *Aufbau der Atomhülle.* Die ersten Abschnitte behandeln die alte *Bohr-Sommerfeld*sche Theorie des Wasserstoffatoms und die neuere wellenmechanische Theorie. Anschließend werden in ebenso kurzer wie klarer Weise die Verhältnisse im Heliumatom nach der Wellenmechanik behandelt. Es folgt dann die vektormodellmäßige Ableitung der Termmultiplizitäten ohne und mit äußerem Feld und ein Abschnitt über angeregte Atome. Hier wird wohl etwas mehr gebracht als in den meisten üblichen zusammenfassenden Darstellungen dieses Gegenstandes.

Im ganzen ist die Darstellung gut lesbar und dürfte im allgemeinen auch für den weniger Vorgebildeten verständlich sein. Es ist in dem vorliegenden Band wohl alles enthalten, was der Physikochemiker über Atome wissen soll. Literaturnachweise wichtigerer Monographien und Originalarbeiten ermöglichen schließlich auch das tiefere Eindringen in die verschiedenen Arbeitsgebiete der Atomphysik. Die Ausstattung des Buches ist sehr befriedigend.

G. Ortner-Wien.

F. A. Henglein: **Grundriß der chemischen Technik.** Ein Lehrbuch für Studierende der Chemie und des Ingenieurfaches, ein Übersichtsbuch für Chemiker und Ingenieure im Beruf. 2. neubearb. und erw. Aufl. Mit 349 Abb., einer farbigen und drei schwarzen Tafeln. 616 S. Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1941. Geb. RM 28,—.

Es spricht für die gute Aufnahme, die das vorliegende Werk an vielen Stellen erfahren hat, daß nach 5 Jahren eine Neuauflage in erweiterter und stellenweise neuer Bearbeitung erforderlich wurde.

Die Grundeinteilung der ersten Auflage wurde beibehalten. Der Umfang ist um 146 Seiten, die Zahl der Abbildungen um 69 vermehrt worden; diese Vermehrung war durch die rasche Entwicklung der chemischen Technik, die hier ihre volle Berücksichtigung erfahren hat, bedingt. Weniger wichtige und alte Verfahren, die anderwärts bereits beschrieben sind, wurden kürzer dargestellt, während die neuesten Verfahren eingehend behandelt sind. Letzteres erfolgt vornehmlich in den Abschnitten über die chemisch-techni-

schen Arbeitsmethoden und Apparaturen. Neu hinzugekommen oder entsprechend erweitert wurden die Chemie bzw. Technik der hochmolekularen Stoffe, es wurden die Kunststoffe, Cellulosefaser usw. beschrieben. Im Rahmen dieser mehr beschreibenden Darstellung der technischen Verfahren werden die wirtschaftlichen Zusammenhänge immer entsprechend betont. An den theoretischen und physikalisch-chemischen Ausführungen wurde nur wenig verändert.

Besonders erwähnenswert ist die sehr gut dargestellte Rohstoffübersicht, die Entstehung, Herkunft und Verteilung der Rohstoffe.

Das Buch von *Henglein* fällt aus dem Rahmen der althergebrachten Darstellungen in der chemischen Technik weit heraus. Es ist und wird vielen ein zuverlässiger Lehrer und Ratgeber sein und ist daher bestens zu empfehlen.

M. Nießner-Wien.

Hans v. Schulz: **Jahrbuch der Metalle.** 1941. Herausgeber *E. Klein.* 350 S. Berlin: Dr. Georg Lüttke. 1941. Geb. RM 7,50.

Das vorliegende Jahrbuch der Metalle, das 1941 erstmalig erschienen ist, verfolgt die Aufgabe, seinen Lesern in möglichst weitgehendem Umfange die wichtigsten Erkenntnisse auf metallurgischem Gebiete des jeweils vergangenen Jahres in kurzer, übersichtlicher Form zu vermitteln und einen Ausblick auf die kommende Entwicklung zu geben. Darüber hinaus bringt es in tabellarischer Zusammenstellung, bei jährlich wechselnder Folge, sämtliche für den Bergmann, Metallurgen, Metallkundler und den Metallwirtschaftler wichtige chemische, physikalische und wirtschaftliche Daten über die einzelnen Metalle.

Das Jahrbuch 1941 behandelt in kurzen Beiträgen von namhaften Fachleuten auf den einzelnen Gebieten nur die Nichteisenmetalle. Es werden jene Fragen erörtert, die heute im Vordergrund des Interesses stehen, z. B. von *Herttrich* und *Zettler:* Die Entwicklung und der gegenwärtige Stand der Technik auf den einzelnen Metallgebieten; *Borchers:* Altmetallfragen; *Lüder:* Zur Frage des Schweißens und Lötens neuer Werkstoffe; wiederholt: Chemische Oberflächenbehandlung. Ferner bringt es einige Beiträge über die Untersuchungsverfahren, wie Analysenmethoden, Spektralanalyse, und weitere Beiträge über Anwendungsgebiete, wie z. B. Metalle in der Wärmetechnik. Außer den rein fachlichen Beiträgen werden wirtschaftliche, patentrechtliche und Fragen der Normung behandelt. Statistische Aufzeichnungen und Tabellen auf fast 100 Seiten über alle chemischen, physikalischen und technologischen Daten der Metalle und Legierungen lassen das Jahrbuch zu einem sehr wertvollen und praktisch brauchbaren Nachschlagebuch werden.

Das Jahrbuch 1941 ist in der heute schon vorliegenden klaren und übersichtlichen Darstellung sehr zu begrüßen und kann jedem, der auf irgend einem Gebiete der Metallkunde praktisch tätig ist, nur bestens empfohlen sein.

M. Nießner-Wien.

Herausgeber und Eigentümer: Springer-Verlag in Wien I, Schottengasse 4. — Für den Inhalt verantwortlich: Doz. Dr. habil. *Friedrich Hecht,* Wien IX, Währingerstraße 38. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.